



VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ
Katedra Tepelné techniky

Obor: Tepelná technika a paliva v průmyslu

DISERTAČNÍ PRÁCE

PŘÍPRAVA POJIV ALKALICKOU AKTIVACÍ ALTERNATIVNÍCH SUROVIN

Školitel: Doc. Ing. Václava Tomková, CSc.

Doktorandka: Ing. Hana Ovčáčíková (roz. Eleková)

Ostrava, únor 2011

ANOTACE

Disertační práce „*Příprava pojiv alkalickou aktivací alternativních surovin*“ shrnuje výsledky, které byly součástí řešení projektu Grantové agentury České republiky „*Vliv fázového složení a mikrostruktury na funkční vlastnosti geopolymerních systémů z technogenních pucolánů*“ (číslo projektu 106/09/0588). Práce byla řešena na katedře Tepelné techniky – Ústavu průmyslové keramiky, FMMI VŠB-TU Ostrava.

Zpracováním literární rešerše byly v první fázi řešení shrnuty dostupné informace o problematice přípravy alkalicky aktivovaných pojiv z alternativních latentně hydraulických látek. Tato část je přehledem dosavadních, i zcela nových, poznatků v oblasti výběru a úpravy surovin, přípravy hmot cestou alkalické aktivace i studia výsledných parametrů těchto pojiv a kompozitů.

Experimentální část je v úvodu zaměřena na zdůvodnění výběru vhodných vstupních surovin – druhotných produktů metalurgie a energetiky. Dále se hodnotily vlastnosti těchto surovin, realizovaly se experimenty jejich mechanické aktivace mletím a bylo navrženo několik variant složení surovinových směsí. Ty potom byly zpracovány se dvěma typy alkalických aktivátorů a optimalizovanými postupy se připravily a dále ošetřovaly laboratorní vzorky.

Vlastnosti hydratovaných hmot se hodnotily měřením dvou základních parametrů – objemových hmotností a pevnosti v tlaku. Pozorovaly se jejich změny související se složením směsí, resp. kvalitou surovin. K identifikaci průběhu hydratace hmot a vývoje jejich složení, struktury a vlastností byly použity vybrané standardní metody a navrženo a odzkoušeno několik originálních postupů.

Výsledky přinášejí nové informace o souvislostech mezi složením konkrétních směsí, kvalitou surovin a výslednými parametry alkalicky aktivovaných, tzv. geopolymerních, bezcementových pojiv a kompozitů. Mletí EP zvyšuje dlouhodobé pevnosti hmot, pro konkrétní způsob mletí lze najít optimální podmínky, zaručující vyšší reaktivitu EP. Přídavek popílku ke GVS se mění hydratační děje v systému, vznikající C-S-H fáze doplněné hydráty typu C-A-S-H a tím se zlepšuje korozní odolnost hmot.

ANOTATION

PhD thesis "*Binders preparation by alkaline activation of alternative materials*", summarizes the results of which were part of the project of the Grant Agency of the Czech Republic, "Influence of phase composition and microstructure on the functional properties of the geopolymer systems technogenic pozzolana" (project number 106/09/0588). The work was solved at the Department of Thermal Engineering - Institute of Industrial Ceramics, FMMI VSB-TU Ostrava.

Processing literature searches were in the first stage of solving summarized available information about preparation alkali-activated binders from alternative latent hydraulic substances. This part is overview actual and totally new knowledge in the selection and modification materials, preparing mass by way of alkaline activation and study the resulting parameters of these binders and composites

Experimental part in the introduction is focus on the rationale for the selection of suitable raw materials - by-products of metallurgy and energy. Furthermore were appraised properties of raw materials, realized the experiments by mechanical activation - milling and has been designed some variations composition of mixtures raw material. These mixtures were treated with two types of alkaline activators and with optimized procedures were prepared laboratory samples.

Properties of hydrated materials were evaluated by measuring the two basic parameters – bulk density and compressive strength. Observed their changes related with the composition of mixture resp. quality of ingredients. To identify of hydration development by materials and their composition structure and properties were used selected standard methods and designed and tested several original procedures.

The results bringing new informations in context between the concrete composition of mixtures, quality materials and finall parameters of alkali-activated composites and binders so-called geopolymer cement-free. Grinding FA increases long-time compressive strength of materials for concrete way of milling. Can be found optimal conditions, guarantee higher reactivity of FA. Addition fly FA to GBFS changes hydration action in system and formed CSH phase supplemented hydrates type of C-A-S-H and thus improves the corrosion resistance of materials.

S velkou úctou děkuji doc. Ing. Václavě Tomkové, CSc. za její odbornou pomoc, obětavost a trpělivost, během vzájemné spolupráce na disertční práci.

Poděkovat bych také chtěla doc. Ing. Jozefu Vlčkovi, Ph.D, Ing. Filipu Ovčáčíkovi, Ph.D a Bc. Michaele Topinkové za jejich pomoc v průběhu řešení práce.

OBSAH

1 ÚVOD	8
2 ZÁMĚŘENÍ A CÍLE	9
3 ANORGANICKÁ POJIVA: TECHNICKÁ A STAVEBNÍ POJIVA = MALTOVINY	10
3.1 CHARAKTERISTIKA VZDUŠNÝCH A HYDRAULICKÝCH MALTOVIN	10
3.2 HYDRAULICKÁ POJIVA	11
3.3 PORTLANDSKÉ CEMENTY	12
3.3.1 Mineralogické složení portlandského slínku	13
3.3.2 Hydratace slínkových minerálů a vznik C-S-H fází	15
3.3.3 Vliv vody na vznik C-S-H fází	16
3.4 LATENTNĚ HYDRAULICKÉ LÁTKY, JEJICH CHARAKTERISTIKY A TYPY	17
3.4.1 Vysokopecní struska	19
3.4.1.1 Fázové, chemické a mineralogické složení strusky	20
3.4.1.2 Vlastnosti granulované strusky	21
3.4.2 Elektrárenský popílek	23
4 ALKALICKÁ AKTIVACE LATENTNĚ HYDRAULICKÝCH LÁTEK	28
4.1 NOVÉ ANORGANICKÉ POLYMERY – GEOPOLYMERY	33
4.1.1 Struktura geopolymérů	36
4.1.1.1 Krystalické poly(sialáty) (Si-O-Al-O) _n	38
4.1.1.2 Amorfni poly(sialát-siloxo) (Si-O-Al-O-Si-O) _n , (Na,K)-PSS, (Ca,K)-PSS a K-PSS	39
4.2 ANALYTICKÉ METODY PRO STANOVENÍ GEOPOLYMERU	39
4.2.1 Vysokorozlišovací spinová nukleární magnetická rezonanční spektroskopie (MAS-NMR)	40
4.2.2 RTG – difrakční analýza	40
4.3 MATERIÁLY VHODNÉ PRO ALKALICKOU AKTIVACI	41
4.3.1 Metakaolin	41
4.3.2 Mikrosilika	42
4.3.3 Červený kal	42
4.3.4 Strusky	43
4.4 ALKALICKÉ AKTIVÁTORY	43
4.4.1 Vodní sklo	44
4.4.2 Pevný křemičitan sodný (PKS)	45
5 VLASTNOSTI A VÝHODY ALKALICKY AKTIVOVANÝCH PRODUKTŮ	46
5.1 ALKALICKÉ - GEOPOLYMERNÍ - CEMENTY A BETONY	46
5.1.1 Vlastnosti alkalických-geopolymerních materiálů na bázi granulované vysokopecní strusky ..	47
5.1.2 Vlastnosti alkalických-geopolymerních materiálů na bázi elektrárenského popílku	49
6 POSOUZENÍ VLIVU MECHANICKÉ AKTIVACE NA LATENTNĚ HYDRAULICKÉ LÁTKY	52
6.1 VLIV MECHANICKÉ AKTIVACE NA GRANULOVANOU VYSOKOPECNÍ STRUSKU	52
6.2 VLIV MECHANICKÉ AKTIVACE NA ELEKTRÁRENSKÝ POPÍLEK	55
6.3 KOROZE GEOPOLYMERNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI GVS A EP	64
7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – PŘÍPRAVA A ZHODNOCENÍ ALTERNATIVNÍCH POJIV	67
7.1 POUŽITÉ VSTUPNÍ SUROVINY	68
7.1.1 Granulovaná vysokopecní struska (GVS)	69
7.1.2 Elektrárenský popílek	70
7.1.3 Volba aktivátorů	70
7.1.4 Úprava silikátového modulu	71

7.1.4.1	Výpočet dávky kapalného aktivátoru	72
7.1.4.2	Výpočet dávky pevného Na_2SiO_3	74
7.2	METODY HODNOCENÍ SUROVIN A PRODUKTŮ	74
7.2.1	Stanovení granulometrie u vstupních surovin	75
7.2.2	Stanovení měrného povrchu	75
7.2.3	Stanovení hustoty	76
7.2.4	Stanovení objemové hmotnosti	77
7.2.5	Stanovení pevnosti v tlaku	77
7.2.6	Stanovení ztráty sušením (žiháním)	77
7.2.7	Stanovení odolnosti proti korozi	77
7.2.8	RTG difrakční fázová analýza	78
7.2.9	Analýza na laserovém skenovacím konfokálním mikroskopu	78
7.2.10	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	78
7.2.11	Diferenční termická analýza a termogravimetrická analýza	79
7.3	PŘÍPRAVA A SLOŽENÍ SMĚSÍ	80
7.3.1	Návrh poměru GVS/EP připravovaných směsí	82
8	VÝSLEDKY A HODNOCENÍ ZKOUŠEK	85
8.1	SÉRIE EXPERIMENTŮ 1	85
8.2	SÉRIE EXPERIMENTŮ 2	86
8.3	SÉRIE EXPERIMENTŮ 3	87
8.4	DOPLŇUJÍCÍ POROVNÁVACÍ SÉRIE EXPERIMENTŮ 4	88
8.5	MECHANICKÁ AKTIVACE	88
8.5.1	Mechanická aktivace EP v laboratorním vibračním mlýnu	89
8.5.2	Mechanická aktivace EP v laboratorním bubnovém mlýnu	90
8.5.3	Mechanická aktivace GVS v laboratorním vibračním mlýnu a poloprovozním bubnovém mlýnu	92
8.5.4	Analýza mletí GVS v laboratorním vibračním mlýnu	93
8.5.5	Analýza mletí GVS v poloprovozním bubnovém mlýnu	93
8.5.6	Mechanická aktivace EP v poloprovozním bubnovém mlýnu	95
8.5.7	Ověření aktivity popílků	97
9	VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ	98
9.1	HUSTOTA VYBRANÝCH EP	98
9.2	MIKROSKOPICKÝ ROZBOR EP METODOU SEM	98
9.3	GRANULOMETRICKÝ ROZBOR	104
9.3.1	Granulometrický rozbor vzorků EP mletých v laboratorním vibračním mlýnu	104
9.3.2	Granulometrický rozbor EP z laboratorního bubnového mlýnu	105
9.3.3	Granulometrický rozbor EP z poloprovozního bubnového mlýnu	106
9.4	MIKROSKOPICKÝ ROZBOR LASEROVÝM SKENOVACÍM KONFOKÁLNÍM MIKROSKOPEM	107
9.4.1	Mikroskopický rozbor laserovým skenovacím konfokálním mikroskopem EP mletého v laboratorním vibračním mlýnu	108
9.4.2	Mikroskopický rozbor EP mletého v laboratorním bubnovém mlýnu	111
9.4.3	Mikroskopický rozbor GVS mleté v laboratorním vibračním mlýnu a poloprovozním bubnovém mlýnu	114
9.4.4	Mikroskopický rozbor EP mletého v poloprovozním bubnovém mlýnu	117
9.5	OBJEMOVÁ HMOTNOST	119
9.5.1	Objemové hmotnosti série experimentů 1	119
9.5.2	Objemové hmotnosti série experimentů 2	121
9.5.3	Objemové hmotnosti série experimentů 1 a 3	122

9.5.4	<i>Objemové hmotnosti série experimentů 4</i>	123
9.6	PEVNOSTI V TLAKU	124
9.6.1	<i>Pevnosti v tlaku série experimentů 1</i>	124
9.6.2	<i>Pevnosti v tlaku série experimentů 2</i>	128
9.6.3	<i>Pevnosti v tlaku série experimentů 3</i>	132
9.6.4	<i>Pevnosti v tlaku série experimentů 4</i>	133
9.7	MOŽNOSTI IDENTIFIKACE FÁZOVÉHO SLOŽENÍ ALKALICKY AKTIVOVANÝCH HMOT	134
9.7.1	<i>RTG fázová analýza</i>	135
9.7.2	<i>Postupy statické termické dehydratace</i>	136
9.7.3	<i>DTA + TG série X</i>	139
9.7.4	<i>DTA+TG analýza série typu G</i>	141
9.8	KOROZNÍ ZKOUŠKY	144
9.8.1	<i>Korozní zkoušky vzorků typu K-I</i>	145
9.8.2	<i>Korozní zkoušky vzorků typu K-II</i>	149
10	SHRnutí VÝSLEDKŮ A DISKUSE	152
11	ZÁVĚR	157
LITERATURA		
SEZNAM OBRÁZKŮ		
SEZNAM TABULEK		
SEZNAM PŘÍLOH		
11.1.1	173

1 ÚVOD

Prioritou dnešní společnosti a především výrobních podniků je nacházet způsob obnovy zdrojů a co nejvíce využívat odpady pro výrobu nových produktů. Tlak, který je na společnost vyvíjen, přispívá mnohdy k novým možnostem a následně řešením, které významně přispívají ke kvalitnímu zhodnocení odpadních surovin. Tyto kroky mají pozitivní vliv jak z environmentálního tak ekonomického hlediska.

Vzájemné provázání metalurgického a stavebního průmyslu existuje již řadu let. Metalurgický průmysl je významným producentem odpadu – strusky. Tato sekundární surovina patří do skupiny tzv. latentně hydraulických látek, vhodných jako součást portlandských cementů, které jsou primárně využívaným pojivem ve stavebnictví. Kromě strusky patří mezi další odpadní produkty elektrárenský popílek, který spolu se struskou vytvářejí nové plnohodnotné materiály pomocí chemického procesu alkalické aktivace a tak se stávají plně nahraditelným pojivem za portlandský cement. Materiály, které touto cestou vznikají, se také nazývají „geopolymerní materiály“.

Studium alkalické aktivace latentně hydraulických surovin je v současnosti předmětem zájmu mnoha pracovišť. Sledují se možnosti, jak tento proces a průběh reakcí obměňovat s ohledem na výsledné parametry připravených materiálů. Jednou z možností je mechanická aktivace surovin mletím. Jedná se o technologický mezičlánek úpravy a přípravy vstupních surovin, který významně přispívá k zvýšení reaktivnosti složek, ovlivňuje tuhnutí, vývoj fázového složení, mikrostruktury a modifikuje výsledné parametry materiálů.

Cílem doktorandské práce bylo připravit alternativní pojiva, tzv. „geopolymerní“ látky, na bázi granulované vysokopecní strusky a elektrárenského popílku. Jejich směsi alkalicky aktivovat jak kapalným, tak pevným alkalickým aktivátorem a zhodnotit vliv složení na směsi po hydrataci. Dále se mletím elektrárenského popílku ověřil vliv mechanické aktivace popílku a granulované vysokopecní strusky za použití různých typů mlýnů na celkové vlastnosti výsledných kompozitů pomocí standardních analýz i nově navržených postupů.

2 ZÁMĚŘENÍ A CÍLE

Studium alkalické aktivace materiálů a jejich následné využití je aktuálním tématem v oblasti materiálového výzkumu. Tato problematika spojuje dvě významné průmyslové oblasti: stavební a metalurgickou.

Výzkum alkalické aktivace alternativních surovin řeší několik významných úkolů:

- Nacházet nové vhodné funkční náhrady za portlandský cement a připravit pojivo, které splňuje vlastnosti požadované od portlandských cementů. Těmito náhradami se sníží produkce slínku a současně poklesne produkce CO₂. Sníží se potřeba primárních surovinových zdrojů pro výrobu slínku a tím se zabrání změně urbanistického vzhledu krajiny.
- Připravit bezcementová pojiva pouze na bázi sekundárních surovin. Pomocí jejich alkalické aktivace vytvořit soustavy, které jsou svými dalšími vlastnostmi srovnatelné jak s cementovým pojivem, tak dalšími materiály, které jsou běžně používány ve stavebnictví.
- Využíváním sekundárních surovin se částečně řeší otázka nakládání s odpady, tedy jejich skládkování. Použití vedlejších produktů vede k jejich dalšímu zhodnocení. Tento krok má pozitivní ekonomický i ekologický dopad.

Disertační práce na téma: „Příprava pojiv alkalickou aktivací alternativních surovin“ je součástí vědecko-výzkumných prací, které se zabývají přípravou bezcementových pojiv v oblasti primárního výzkumu alkalicky aktivovaných pojiv na Ústavu průmyslové keramiky, FMMI VŠB-TU Ostrava.

Doktorandská práce byla rozčleněna na několik etap:

První etapou byl výběr vhodných druhotných surovin. Vzhledem k tomu, že Ostravsko je významným producentem strusek, byla vybrána granulovaná vysokopecní struska ze společnosti ArcelorMittal a.s. Ostrava, jako základní alkalicky aktivovatelná surovina. Druhou vybranou surovinou byl elektrárenský popílek z Elektrárny ČEZ, Dětmárovice. Pro alkalickou aktivaci latentně hydraulických látek byly navrženy dva typy alkalických aktivátorů. Bylo použito tekuté vodní sklo, jehož silikátový modul byl upraven na $M_s=1$. Druhým typem aktivátoru byl pevný křemičitan sodný (Na₂SiO₃), také s $M_s=1$. Druhým krokem bylo navržení optimálního poměru jednotlivých složek GVS a EP ve směsích. Poté následovala etapa navržení realizace vzorků, volba průběhu hydratačních podmínek a samotná příprava kompozitních materiálů.

Důležitou náplní práce byla mechanická aktivace, tedy mletí EP a GVS. Jedná se o technologický mezičlánek úpravy a přípravy vstupních surovin, který významně přispívá k zvýšení reaktivnosti složek, urychluje tuhnutí a ovlivňuje výsledné parametry materiálů. Úkolem bylo vybrat vhodné typy mlýnu, schopného zvýšit reaktivitu složek a běžně dostupného jak v laboratorním tak zkušebním provozu. Posledním krokem bylo navržení metod pro studium vlastností alkalicky aktivovaných materiálů.

Cílem doktorandské práce bylo tedy připravit alternativní pojiva, tzv. „geopolymerní materiály“, na bázi granulované vysokopecní strusky (GVS) a elektrárenského popílku (EP). Jejich směsi následně alkalicky aktivovat jak pevným, tak kapalným alkalickým aktivátorem. Dále ověřit vliv mechanické aktivace mletím elektrárenského popílku a granulované vysokopecní strusky za použití různých typů mlýnů s různě nastavenými parametry mletí. Vybranými analýzami se zhodnotily celkové výsledné vlastnosti kompozitních materiálů.

3 ANORGANICKÁ POJIVA: TECHNICKÁ A STAVEBNÍ POJIVA = MALTOVINY

Pojiva jsou látky nebo směsi látek, které mají schopnost samovolného zpevňování. Tím spojují zrnité systémy v pevný kompaktní celek. Předpokladem správné funkce pojiv jsou tyto vlastnosti:

- na počátku působení mají pojiva být tekutá, aby se mohla rozmístit na povrchu a v pórech zrnitého systému,
- musí smáčet povrch pojeného materiálu a vytvářet tak adhezní spoje,
- po určité době se musí samovolně zpevnit,
- adhezní spoje mají zůstat pevné i po ztuhnutí pojiva [1].

Z praktického hlediska rozlišujeme dvě hlavní skupiny anorganických pojiv:

1. stavební pojiva, zvaná maltoviny, protože jsou hlavní funkční součástí malt (např. cement, vápno),
2. technická pojiva (např. fosfátová, tzv. vodní sklo apod.)

Maltoviny se rozdělují v podstatě do tří skupin [2]:

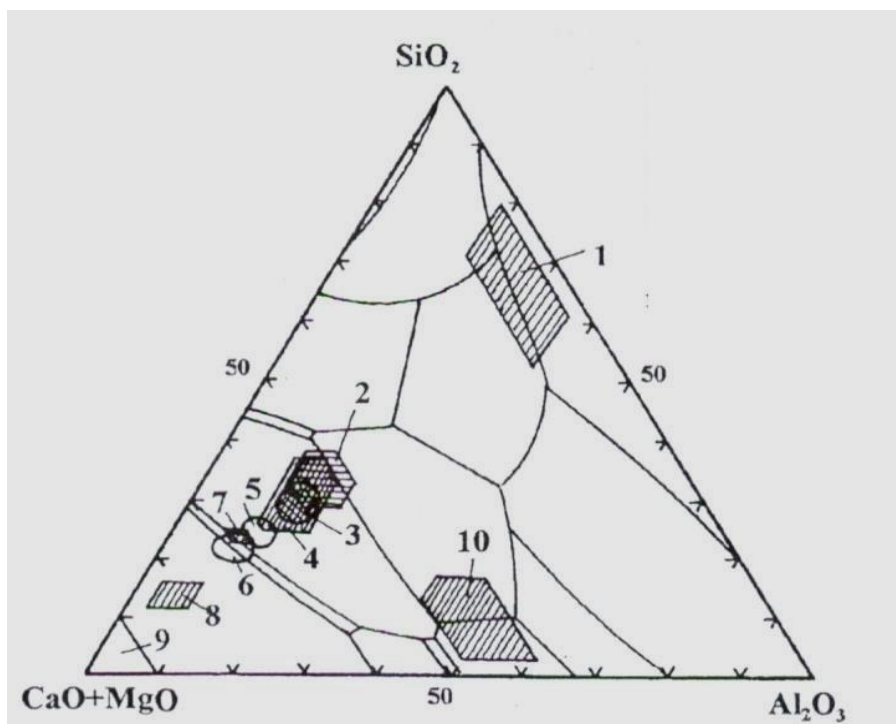
- hydraulické maltoviny, které po počátečním zatuhnutí na vzduchu dále tuhnou a tvrdnou na vzduchu i pod vodou. Přitom vznikají produkty prakticky nerozpustné, takže tato pojiva odolávají trvale působení vody (např. cement),
- vzdušné maltoviny, které tuhnou vlivem různých chemických procesů (včetně hydratace), produkty jsou částečně ve vodě rozpustné, takže tyto maltoviny mohou být trvale použity pouze na vzduchu (např. sádra, vápno) [1],
- speciální maltoviny, se zvláštními vlastnostmi jako např. odolnost vůči vysokým teplotám (hlinitanový cement), chemickým vlivům (síranový cement), s objemovými změnami (rozpínavý cement) aj. [2].

Maltoviny, především cement a následně beton, představují pro hydrataci velmi složitý multi-komponentní systém, kde vedle nehydratovaných fází postupně vznikají a zanikají složky, které se uvolnily v průběhu hydrolýzy a dalších reakčních mechanismů. Některé jsou v krystalickém stavu, další amorfní, takže vzniká velmi komplikovaný systém nejen k vlastní identifikaci jednotlivých složek, ale též k vysvětlení jejich účinku na tuhnutí a fyzikálně mechanické vlastnosti zpevněného systému [2].

3.1 Charakteristika vzdušných a hydraulických maltovin

Ve stavebnictví převažují pojiva založená na anorganické bázi. Podle stálosti ve vodním prostředí, se dělí na hydraulická a vzdušná. Základem anorganických pojiv jsou práškovité látky minerálního původu, které se do tekuté kašovité podoby převádějí smícháním s vodou.

Jejich hlavní složky se získávají tepelným zpracováním vhodných přírodních hornin nebo minerálních směsí [3]. Chemické složení základních druhů vzdušných a hydraulických pojiv se dá vyjádřit ternárním diagramem soustavy $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ (tzv. Rankin – Wrightovým diagramem, viz obr. 1).



Vysvětlivky:

1 tras, pucolán, 2 vysokopecní struska, 3 vysokopecní cement, 4 románské vápno, 5 železoportlandský cement, 6 portlandský cement, 7 hydraulické vápno, 8 slabě hydraulické vápno, 9 bílé vápno, 10 hlinitanový cement

Obr. 1 Chemické složení hlavních typů anorganických pojiv v soustavě $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3$. Podle Hlaváče (1988) a Gregerové (1996) [4].

3.2 Hydraulická pojiva

Mezi základní hydraulická pojiva patří hydraulické vápno, cementy a speciální maltoviny. Na rozdíl od vzdušných pojiv jsou hydraulická pojiva schopná dosáhnout trvalé, technicky dostačující pevnosti i ve vodě. Vznik trvalých, ve vodě nerozpustných, struktur je podmíněn přítomností CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , a Fe_2O_3 . Pevná struktura ztvrdlého hydraulického pojiva je tvořena především vznikem hydrátů křemičitanů a hlinitanů vápenatých [3].

Hydraulické vápno vlivem přítomnosti hydraulických složek (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) řadíme mezi maltoviny hydraulické. Výpal se provádí při teplotě pod 1250°C s následným hašením. Dominantní složkou odpovědnou za hydraulické vlastnosti je křemičitan dvojitě vápenatý (dikalciumsilikát- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, zkráceně C_2S). Hydraulická vápna dělíme podle způsobu výroby na:

- přírodní hydraulická vápna, získaná pálením vápenců s obsahem hydraulických součástí pod mez slinutí, podle ČSN EN 459-1 se značí zkratkou NHL, doplněná číslicí, udávající pevnosti v tlaku [3],
- umělá hydraulická vápna, připravená společným rozemletím vzdušného, popř. i hydraulického vápna s vhodnými přísadami, podle ČSN EN 459-1, se značí zkratkou HL [3,4].

Hydraulická vápna lze také rozlišovat podle obsahu hydraulických přísad na [3]:

- slabě hydraulická, obsahující 10 – 15% hydraulických složek,
- silně hydraulická, obsahující více než 15% hydraulických složek.

Hydraulická vápna se používají hlavně v maltách a betonech nižší třídy. Hydraulická vápna byla oblíbeným pojivem pro suché maltové směsi na vnější omítky. V současné době se u nás hydraulické vápno nevyrábí a nahrazuje se cementem nižší třídy nebo cemento-vápenatým pojivem.

Cementy jsou v současnosti nejpoužívanějším pojivem ve stavebnictví. Podle ČSN EN 197-1 (72 2101) [4] je cement hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí produkt zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě.

Hydraulické tvrdnutí cementu je důsledkem hydratace vápenatých silikátů (křemičitanů) a aluminátů (hlinitanů). Účinnými hydraulickými složkami cementů jsou sloučeniny CaO s SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , popřípadě jiné sloučeniny podobného typu. Celkový obsah aktivního oxidu vápenatého (CaO) a aktivního oxidu křemičitého (SiO_2) musí být v cementu CEM nejméně 50 % hmotnosti [6].

Podle chemického hlediska (převažující aktivní složky) je možno rozdělit cementy do tří skupin [1,7]:

- **křemičitanové (silikátové) cementy**, jejichž nejvýznamnějším zástupcem je cement portlandský (s převahou křemičitanů vápenatých),
- **hlinitanové (aluminátové) cementy**, s převahou hlinitanů vápenatých,
- **jiné (ostatní) cementy**, např. železitanové, barnaté apod.

Cementy vznikají drcením, mletím a homogenizací surovin vhodného složení (vápence, slínovce, jíly, písky) a následným výpalem připravené surovinové směsi nad mez slnutí (teplota výpalu je zhruba 1450°C), čímž vzniká „meziprodukt“ – slínek. Ten se po schlazení a odležení rozemele s přísadami a příměsemi (sádrovcem, struskou, popílkem apod.) na jemnou moučku o měrném povrchu minimálně $225 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, tj. na výsledný produkt – cement [6].

3.3 Portlandské cementy

Portlandský cement byl po minulá desetiletí hlavním stavebním pojivem, zvláště pro mechanické pevnosti a další vlastnosti, které jej dělají zvláště vhodným pro stavebnictví. Možnosti využití alternativních materiálů jsou stálým zájmem mnoha vědců, kteří se touto problematikou zabývají. Výsledky těchto výzkumů řeší především problém produkce cementu v souvislosti s životním prostředím a to ve spojení s dobýváním surovin, enormní spotřebou energie a s tímto úzce související produkcí emisí a skleníkových plynů [8,9].

Při výrobě 1 tuny portlandského slínku vzniká současně 1 tuna CO_2 , takže současným světovým trendem je snížení objemu vyráběného cementu CEM I ve prospěch cementů s obsahem minerálních příměsí CEM II – CEM V [10]. Vzhledem k těmto problémům, mají prováděné výzkumy hledat nové procesy, technologii a materiály na podporu stavebního průmyslu, např. s alternativními pojivy [9].

Portlandské cementy ozn. CEM se rozdělují do 5 hlavních skupin I až V. Základní druhy cementu podle ČSN EN 197-1 uvádí (tab. 1) [11].

Tabulka 1 Základní druhy cementů [4]

Druh cementu	Slovní označení druhu
CEM I	Portlandský cement
CEM II	Portlandský cement směsný
CEM III	Vysokopecní cement
CEM IV	Pucolánový cement
CEM V	Směsný cement

Portlandské cementy CEM I musí podle této normy obsahovat nejméně 95 % portlandského slínku. Portlandské cementy se vyrábějí semletím portlandského slínku, regulátoru tuhnutí, případně doplňujících složek či přísad usnadňujících výrobu nebo upravujících vlastnosti cementu.

Podle EN 197 – 1 z hydraulických přísad portlandských cementů jsou to především vysokopecní struska a elektrárenské vápenaté popílký (W), z pucolanických pak křemičité popílký (V), mikrosilika (křemičitý úlet – silica fumes, SF), kalcinovaná břidlice (shale), metakaolinit a v poslední době se významně uplatňuje i vápenec. Počítá se i s přírodními pucolány (v cementech podle EN 197 – 1 až do 50 %), které byly hlavní složkou starověkých malt a betonů. Podle téže normy může být v cementech ještě obsaženo 5 % různých doplňujících složek (nejčastěji minerálních přísad), pokud nezpůsobí zhoršení vlastností daného cementu [11].

Směsné cementy ozn. jako CEM II až CEM V jsou cementy, které vedle portlandského slínku obsahují druhotné suroviny. Podle EN 197 – 1 portlandský struskový cement CEM II může obsahovat až 35 % strusky, směsný cement CEM V/B do 50 % a vysokopecní cement CEM III až 95 % vysokopecní granulované strusky [12].

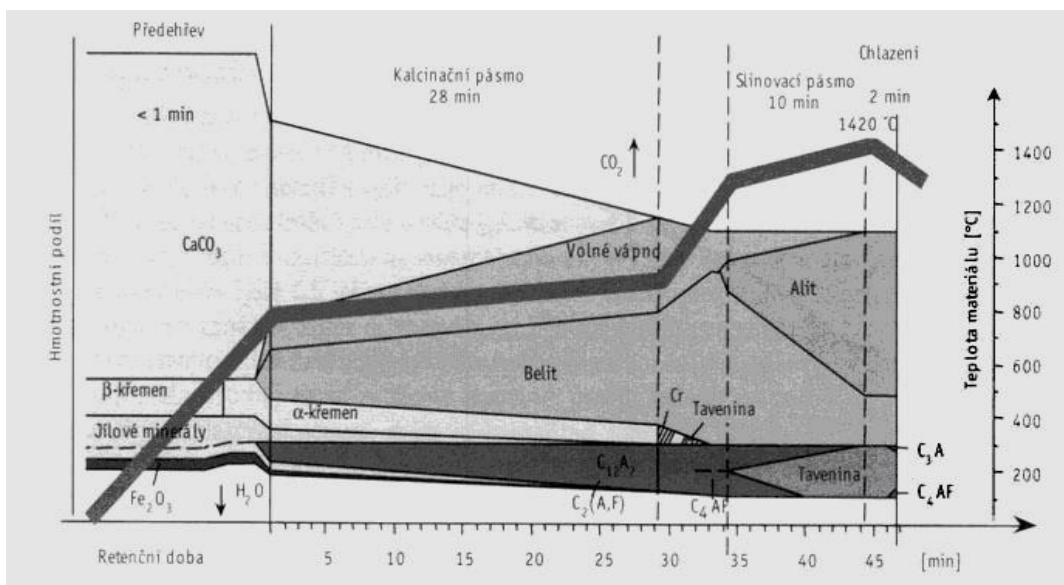
Podle evropské normy EN 197-1 mohou portlandské popílkové cementy obsahovat 6 až 35 % křemičitého popílku (V) nebo vápenatého popílku (W), směsný cement pak vedle min. 20 % portlandského slínku a strusky až do 50 % křemičitého popílku [13].

3.3.1 Mineralogické složení portlandského slínku

Hlavní součástí portlandského cementu je portlandský slínek, který se vyrábí pálením nejméně do slinutí přesně připravené surovinové směsi. Po stránce chemické obsahuje oxidy CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a malá vymezená množství jiných složek.

Portlandský slínek je hydraulická látka, která musí sestávat nejméně ze dvou třetin hmotnosti z křemičitanů vápenatých. Ve zbytku jsou obsaženy slínkové fáze tvořené sloučeninami zejména hliníku a železa [1].

O konečných vlastnostech slínku a cementu nerozhoduje přímo složení chemické, ale mineralogické. Z hlediska fázových rovnováh hovoříme o fázovém složení.



Obr. 2 Vznik základních slínkových minerálů v závislosti na době a teplotě výpalu [4]

V portlandském slínku bylo doposud popsáno více než 25 minerálních fází, rozhodující význam pro vlastnosti cementu však mají čtyři hlavní sloučeniny (obr. 2)[6,2].

- $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (zkráceně označované jako C_3S , resp. trikalciumsilikát, alit),
- $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S , resp. dikalciumsilikát, belit),
- $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A , resp. trikalciumaluminát),
- $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF , resp. tetrakalciumaluminoforit).

C_3S -alit je nejdůležitějším slínkovým minerálem, obsahujícím v pevném roztoku až 4% C_3A . Kromě toho může obsahovat MgO (až 2,5%) a menší množství oxidů Fe . Čistý C_3S je stálý v rozmezí 1250 – 2070°C, pod teplotou 1250°C se rozkládá na C_2S a CaO . I když je C_3S pod teplotou 1250°C nestálý, lze jej rychlým ochlazením uchovat jako metastabilní fázi, protože rozkladná reakce neproběhne. C_3S je stabilizovaný v pevném roztoku C_3A . Obsah alitu ovlivňuje rychlost tvrdnutí, hydratační teplo a pevnosti (zejména počáteční) cementu. Alit se vyznačuje velkou reaktivností, která se projevuje rychlým růstem pevností a značným vývinem hydratačního tepla. [1].

C_2S -belit, základní substancí je $\beta\text{-C}_2\text{S}$ obsahující ve formě pevného roztoku další složky, hlavně Fe_2O_3 . Obsah cizích příměsí může být větší než u alitu. C_2S se vyskytuje ve 4 formách: α , α' a γ jsou stabilní, zatímco β -forma je metastabilní. Konečná forma belitu závisí na předchozím tepelném zpracování. Jestliže se zahřeje $\beta\text{-C}_2\text{S}$ nad teplotu přeměny $\alpha' \rightarrow \alpha$, při ochlazení nastává rychlá přeměna v γ -formu. Přeměna β , resp. α' v $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ je spojena s velkou expanzí. V praxi je tento jev nevídaný. Přeměně $\beta \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$ lze zabránit rychlým ochlazením. Belit se vyznačuje pomalejším, ale déle trvajícím růstem pevností s menším vývinem hydratačního tepla. Alit a belit představují hlavní slínkové složky, jejich obsah je obvykle 75 - 85 % hmotnosti [1].

C_3A -trikalciumaluminát se vyznačuje zvýšenou reaktivností s vodou, rychlým tuhnutím a tvrdnutím (právě proto se ke slínku při mletí přidává sádrovec jako regulátor tuhnutí) a rychlým vývojem hydratačního tepla. Větší obsah C_3A nepříznivě ovlivňuje odolnost portlandského cementu vůči síranovým vodám a má vliv také na objemové změny cementu [1].

C_4AF může být v technické praxi označován i jako brownmillerit. Vyznačuje se pomalejším růstem pevností a nižším vývinem hydratačního tepla.

Technické vlastnosti portlandského cementu jsou dány společným působením všech jeho součástí. C_3S dodává cementu vysoké konečné i počáteční pevnosti, zatímco β - C_2S se uplatňuje v pevnostech konečných. C_3A a C_4AF dávají samy o sobě nízké pevnosti [1].

Kromě těchto hlavních slínkových minerálů obsahuje slínek jako vedlejší součásti volné vápno CaO , MgO , který se může objevovat i jako volné MgO ve formě minerálu periklasu, skelná fáze, její vyšší podíl zhoršuje melitelnost slínku. Přehled hlavních fází portlandského slínku a jejich vlastností uvádí tab. 2 [14].

Tabulka 2 Přehled hlavních fází v cementářském slínku [4]

Název	Vzorec	Technické označení produktu	Zastoupení (%)	Hydratační teplo ($kJ \cdot kg^{-1}$)	Rychlost hydratace
trikalciumpilíkát	C_3S	alit	37 - 75	500	rychlá
dikalciumpilíkát	C_2S	belit	5 - 40	250	střední
trikalciumaluminát	C_3A		3 - 15	910	velmi rychlá
tetralciumaluminát ferit	C_4AF	brownmillerit	9 - 14	420	rychlá
oxid vápenatý	CaO	volné vápno	< 4	1160	pomalá
oxid hořečnatý	MgO	periklas	< 6		pomalá

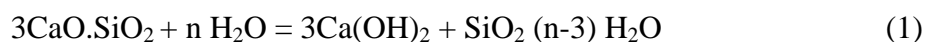
3.3.2 Hydratace slínkových minerálů a vznik C-S-H fází

Charakteristickými znaky anorganických pojiv je jejich hydraulické tuhnutí a tvrdnutí. Tento proces je rozdělen na stránku chemickou (tj. reakce slínkových minerálů s vodou za vzniku hydrosilikátů a hydroaluminátů vápenatých) a fyzikální (tj. změna struktury).

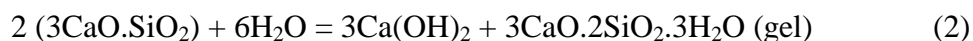
Mechanismus tuhnutí a tvrdnutí cementu popisují dva modely. Podle Le Chateliera, se maltovina převede do vodného roztoku, kde nastává hydratace. Vzniklý produkt je méně rozpustný než výchozí látka, takže roztok je jím přesycen a nastává vylučování produktů v krystalické formě. Tím se umožní další vstup výchozí látky do reakce. Současně probíhá zpevňování [1].

Teorie Michaelise pokládá za základní znak tuhnutí a tvrdnutí cementu tvorbu koloidní (gelové) hmoty skládající se z hydrosilikátů, hydroaluminátů a hydroferitů vápenatých. Hydrogel se tvoří hydratací povrchu částic cementu a má na počátku velký obsah vody, která je odsávána dovnitř zrn cementu k další hydrataci. Tím dochází k zhutňování a zpevňování gelu [1].

Reakce slínkových minerálů s vodou lze označit jako hydrolýzu s následující hydratací. Nejrychleji reagují s vodou C_3A , C_4AF , a pak následuje C_3S , β - C_2S . Jestliže se voda neustále vyměňuje nebo je jí přebytek, může nastat až úplná hydrolýza slínkových minerálů např. podle reakce (1):



Produktem je Ca(OH)_2 a křemičitý gel. S malým množstvím vody vede reakce při normální teplotě ke vzniku hydrosilikátů podle reakce (2):



Identifikace přesného složení a struktury hydrosilikátových gelů je obtížná. Nukleace a růst krystalů z gelové fáze jsou za normální teploty pomalé a složení i struktura primárních produktů se v průběhu hydratace mění. Vzniká tak řada nerovnovážných přechodových fází, jež mají neurčitý stechiometrický poměr mezi CaO , SiO_2 a H_2O [1].

Pro slínkové minerály je typické odlučování Ca(OH)_2 a tvorba gelů hydrosilikátů. Naproti tomu alumináty mají sklon vytvářet hydroalumináty bohatší na CaO . Konečným stabilním produktem dlouhodobé hydratace C_3A je C_3AH_6 [1].

Sádrovec, který se přimílá k cementu jako zpomalovač tuhnutí přechází do roztoku, který je následkem hydratačních reakcí přesycen Ca(OH)_2 . Za těchto okolností se tvoří ettringit $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30\text{--}32\text{H}_2\text{O}$. Za konečné fyzikální a mechanické vlastnosti ztvrdlého cementu odpovídají C-S-H gel a Ca(OH)_2 , jež vznikají hydratací alitu a belitu [1].

Alit odštěpuje Ca(OH)_2 a přechází topochemickou reakcí v hydrosilikátový gel, jenž tvoří slupku okolo zrna původního alitu. S postupující reakcí se gelové vrstvy spojují, C-S-H gel tvoří jehlicovité útvary, jež vyplňují prostor mezi zrny cementu a vytvářejí kontinuální fázi. Naproti tomu vznik hydroaluminátů, které se objevují již v prvních stádiích tuhnutí, je možné lépe vysvětlit mechanismem přes roztok. Oba procesy, tj. tvorba C-S-H gelu a krystalků hydroaluminátové fáze (příp. ettringit) probíhají souběžně. Kromě toho ještě z přesyceného roztoku krystalizují destičky Ca(OH)_2 [1].

C-S-H je amorfni koloidní mikroporézní materiál a je hlavní složkou v převážné většině ztvrdlých cementových materiálů. Ve velké míře souhrn vlastností ztvrdlé cementové pasty závisí na C-S-H fázi [15].

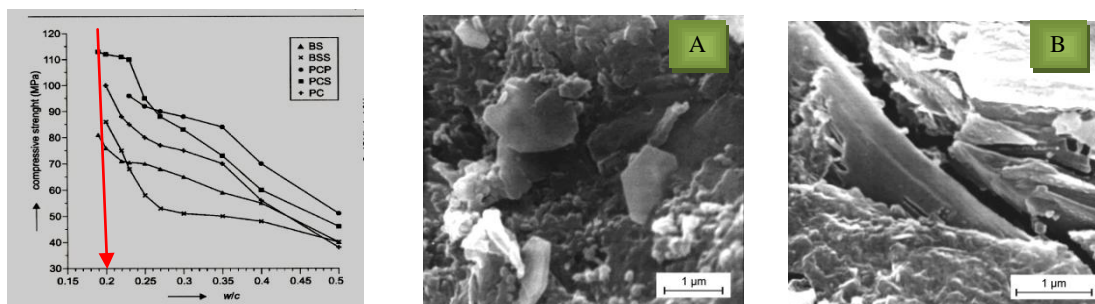
3.3.3 Vliv vody na vznik C-S-H fází

Změny mechanických vlastností cementových materiálů jsou ovlivněny poměrem vody k cementu (dále jen w/c). Poměr w/c má vliv na pevnost, celkovou pórovitost, propustnost, modul pružnosti a smršťování cementu. Snížení poměru w/c je v současné době jedním z hlavních možností, jak zlepšit vlastnosti cementu. Poměr w/c může být např. snížen použitím superplastifikátoru [70].

Porovnáním vývoje pevností a obsahu hydratačních produktů z hlediska w/c vyplývá, že s klesajícím w/c se pevnost zvyšuje (obr. 3), zatímco obsah hydratačních produktů se snižuje. Při klesající w/c hydratace produkty mají tendenci stát se více homogenní a obsahují méně krystalických hydrátů (zejména portlandit). V tuhacím cementu s velmi nízkým w/c, může být portlandit amorfni. Krystalický portlandit poskytuje prostor pro potenciální šíření trhlin a snížení pevnosti. Vysoká hustota systému neposkytuje prostor pro vznik trhlin a příliš krystalický Ca(OH)_2 je pak největší slabinou v tvrdnoucím systému a omezuje jeho mechanické vlastnosti. Rozdílný obsah a formy Ca(OH)_2 v tvrdnoucím materiálu PC může mít významný vliv na jeho měnící se vlastnosti [70].

Autoři [70] předpokládají, že nižší stupeň hydratace při nižším poměru vody je důsledkem nižší propustnosti vzniklého gelu, který omezuje přístup molekul vody na zbývající slínková zrna v cementu. Snížení w/c v C_3S vede k nižšímu obsahu vody a tím k podpoře vazebných vlastností hydratačních produktů. Studium speciálních a nových cementových materiálů vede k závěru, že jedním ze způsobů, jak zvýšit pevnosti je zajistit

zvýšené množství hydratačních produktů a tím zvýšit hydratační stupeň. Poměr w/c má vliv na morfologii hydratačních produktů.



Obr. 3,4,5 Pevnosti v tlaku cementů po 1 dni hydratace, různé poměry w/c.; foto (A) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ částice rozptýlené v CSH fázi při poměru w/c = 0.25; foto (B) při poměru w/c 0.40 [70]

Snížení w/c přináší zvýšenou homogenitu hydratačních produktů a snížení obsahu krystalického hydrátu (především portlanditu). Poměr w/c má značný vliv na charakter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlanditu) v tvrdnoucích cementech (obr. 4-5). Morfologicky má $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hexagonální strukturu a tendenci k formě shluků destiček asi 10 μm orientovaných souběžně se základní rovinou. Shluky jsou pak zakotveny v C-S-H fázích. Při vysokém poměru w/c portlanditové krystaly rostou až do velikosti 100 μm a více. Portlanditové krystaly nebyly v materiálech stanoveny při nízkém w/c, ale předpokládá se jejich nanometrický rozměr. Orientace portlanditových krystalů na hranici mezi cementem a jiným materiálem (štěrk, vlákno, výztuž, apod.), je ovlivněna právě příměsemi [70].

3.4 Latentně hydraulické látky, jejich charakteristiky a typy

Latentně hydraulické nebo také pucolanické materiály jsou používány ve stavebnictví od dávných časů. Nyní jsou využívány převážně jako přísady do směsných materiálů (vysoce hodnotné cementy a geopolymerní materiály) [15].

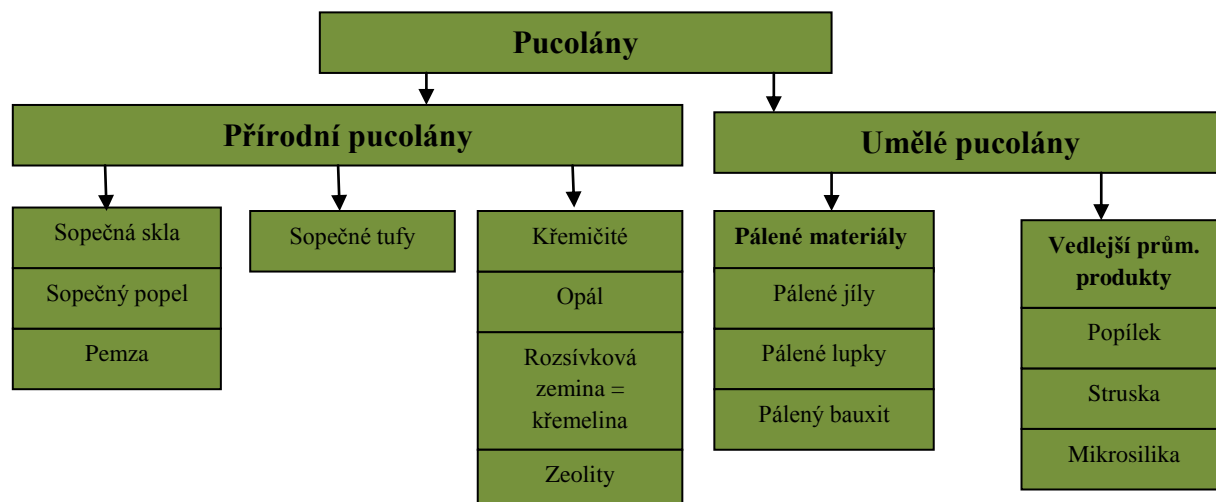
Jako hydraulické jsou označovány látky či systémy, které jsou schopné reagovat s vodou a poskytovat jako výsledek těchto reakcí hydráty, tedy sloučeniny obsahující vodu. Hydratační reakce jsou doprovázeny tím, že soustava postupně tuhne a tvrdne, přičemž se vytváří nová mikrostruktura, zaručující růst mechanických vlastností systémů, především pevnosti [1,2,16].

Látky označované jako latentně hydraulické nejsou schopné přímé reakce s vodou, jejich hydraulicitu je potřebné výhodným způsobem aktivovat, např. účinkem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo alkalických roztoků. Typickými latentně hydraulickými látkami jsou granulovaná vysokopecní struska, elektrárenské popílký, tepelně degradované jíly apod. [17].

V přírodě se nachází celá řada latentně hydraulických látek. Jsou označovány pojmem pucolány. Kromě přírodních pucolánů jsou známé i technogenní pucolány. Pucolány jsou látky s vysokým obsahem aktivních oxidů SiO_2 a Al_2O_3 . Výraz pucolán pochází od názvu italského města „Puzzuoli“, kde se vyskytovaly produkty sopečné činnosti.

Podle ASTM je pucolán popisován jako křemičitý nebo křemičitohlinitý materiál, který sám o sobě má velmi malé nebo žádné pojivové schopnosti, ale za přítomnosti vody chemicky reaguje s hydroxidem vápenatým za normálních teplot a vytváří sloučeniny, které mají vlastnosti pojiva [18].

Pro pucolány již bylo navrženo několik klasifikačních systémů. Nejběžnější klasifikace rozděluje pucolány do dvou skupin – přírodní a umělé, viz obr. 6 [18].



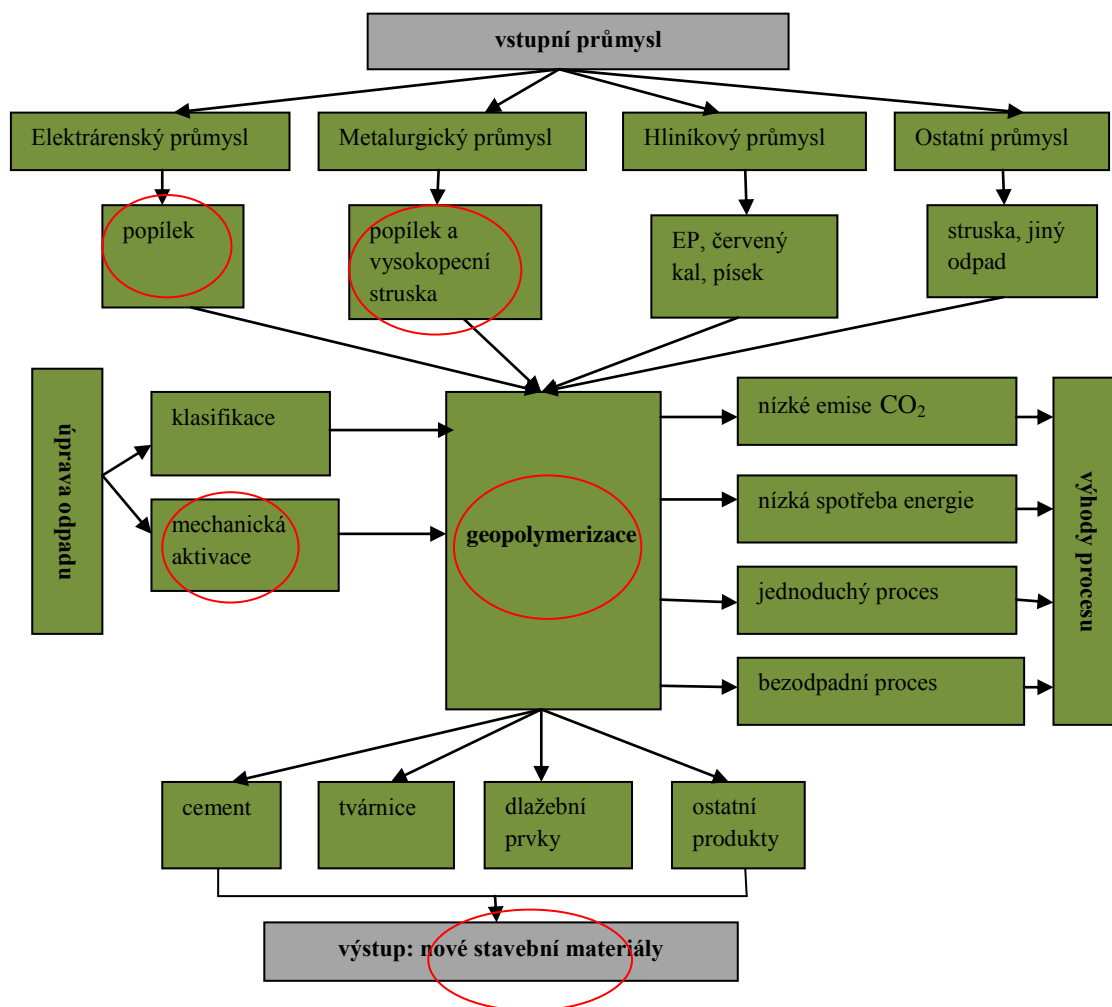
Obr. 6 Schéma rozdělení pucolánů [18]

Mezi přírodní pucolány patří i zeolity. Zeolity jsou krystalické hydratované aluminosilikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin [19]. Otevřená struktura zeolitů obsahuje četné kanálky a dutiny, které mohou zaujímat až 40% celkového objemu, v nich je vázána voda a další molekuly a ionty [18].

Zeolity se mohou připravovat synteticky z některých přírodních nebo průmyslových aluminosilikátů působením roztoku hydroxidu sodného nebo draselného [20].

Mezi nejběžněji využívané umělé pucolány, které vykazují latentní hydraulicitu, patří granulovaná vysokopecní struska, která je běžnou součástí portlandských cementů a elektrárenský popílek pro výrobu různých stavebních materiálů [17].

Tyto odpadní materiály vznikají v různých průmyslových odvětvích. V dnešní době je cílem znovu tyto materiály spotřebovat což je z hlediska úspory, jak přírodních zdrojů, tak ochrany životního prostředí výhodné. Snahou je využívat a kombinovat co nejvíce odpadních produktů a vytvářet tak nové plnohodnotné materiály. Tento proces tzv. „bezodpadové technologie“ je v dnešní době stále více aktuálnější a diskutovaným tématem. Takové využívání odpadů zahrnuje určitou průmyslovou symbiózu, jak prezentuje (obr. 7) [65].



Obr. 7 Schematická mapa využívání různých typů odpadních produktů z průmyslu [65]
(Pozn.: V červeném kolečku jsou jednoduše zaznamenány základní stěžejní body disertační práce.)

3.4.1 Vysokopecní struska

Vysokopecní struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě surového železa ve vysoké peci, při teplotě 1400 – 1600°C, kde díky své nízké hustotě plave na povrchu roztaveného železa a v daném čase je odebírána z jeho povrchu. Její charakter závisí na složení vstupních surovin, zpracování, průběhu výroby, palivu a požadované kvalitě výstupních produktů [18].

Na základě chemického složení vstupních surovin je vysokopecní struska tvořena především z těchto oxidů: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO nebo vápna CaO a některých sulfidů (MnS , FeS , CaS). Vzhledem k tomu, že složení rudy a různých struskotvorných přísad je různé, může struska obsahovat ještě například TiO_2 , P_2O_5 , aj. oxidy [18].

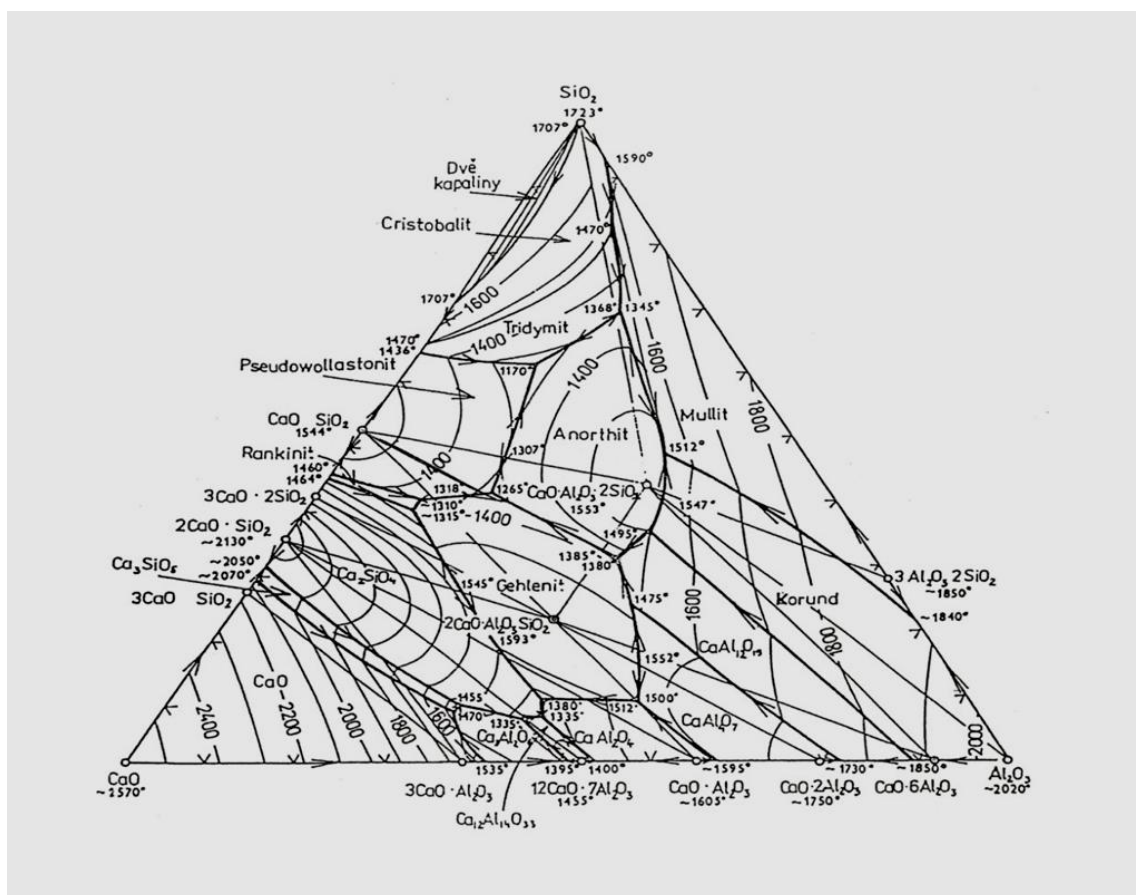
Vysokopecní struska a následně granulovaná vysokopecní struska musí splňovat požadavky na vhodné chemické a fyzikální vlastnosti, aby byla dále vhodně použita. Hlavní jsou dvě podmínky jejich použitelnosti: (1) monitoring struskového složení a vlastností vstupních surovin při výrobě železa (2) částice GVS musí být rychle chlazeny s následnou další úpravou. Nicméně i přes tuto kontrolu kvality v jednotlivých lokalitách je skladba

strusky specifická pro pece a vsázkové rudy. Reaktivita strusky v alkalicky aktivovaných materiálech závisí na struktuře skla, původu, spotřebě vody, zpracovatelnosti, smršťování a velikost částic [71].

Chlazení vysokopecní strusky může probíhat dvěma způsoby a to pomalým a rychlým chlazením, kde výsledkem rychlého chlazení je granulovaná vysokopecní struska [18]. Granulace vysokopecní strusky začala v roce 1853.

3.4.1.1 Fázové, chemické a mineralogické složení strusky

Při rozsáhlých výzkumech strusek byly sestaveny binární, ternární a kvaternární diagramy tavitelnosti struskových soustav. Pro strusky má základní význam ternární diagram soustavy $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, znázorněný na (obr. 8) [24].



Obr. 8 Diagram soustavy $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [24]

Názvy a vzorce jednotlivých krystalických fází: cristobalit a tridymit SiO_2 , korund Al_2O_3 , pseudowollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, **CS**), rankinit ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, **C₃S₂**) mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, **A₃S₂**) anorthit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, **CAS₂**) gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, **C₂AS**), ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, **C₃S**), ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, **C₂S**), ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, **C₃A**), C_{12}A_7 , CA, CA_2 , CA_6 [1].

Strusky můžeme všeobecně rozdělit podle chemického složení na zásadité a kyselé. Tyto povahové vlastnosti může ovlivňovat složení rudy, druh vyráběného surového železa, struskotvorné přísady, ale i chod vysoké pece a zplodiny. Zajištění nejlepších hydraulických vlastností spočívá v obsahu skla ve struskách [7].

Základním sklotvorným oxidem ve struskách je SiO_2 . Tetraedry SiO_4 se ve skle neukládají uspořádaně, ale tvoří nepravidelné útvary, skla nemají uspořádanost na delší vzdálenost. Stupeň polymerizace aniontů $[\text{SiO}_4^-]$ ve sklech je spojený s množstvím modifikujících iontů Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ aj., které tvoří neorientované iontové vazby. Tyto ionty jsou rozmístěné ve volných prostorách ve struktuře skla. Od nich začíná proces rozpouštění skla ve vodě, nejslaběji reagují s vodou ionty, které mají nejmenší koordinační číslo a tedy největší pevnost vazby [25].

Nejlepší metodou pro dosažení skleného stavu je vodní granulace pod tlakem, která umožňuje získání až 90 % skla. Dále se zde vyskytují některé krystalické fáze: gehlenit C_2AS a akermanit C_2MS , které patří mezi pyrosilikáty (jejich tuhé roztoky se označují pojmem melilit), merwininit C_3MS_2 , monticellit CMS a další. Všechny tyto fáze vážou značné množství Mg , proto není ve formě periklasu. Při větším obsahu MgO (více než 8 hm.%) se tvoří spinel MA . Je to inertní fáze, která nereaguje s vodou [26].

V běžném mineralogickém složení vysokopecních strusek, pokud se jedná o krystalické fáze, jsou kromě melilitu: α -dikalciumsilikát, β -dikalciumsilikát, merwininit C_3MS_2 , pseudowollastonit α -CS, monticellit CMS . Melilit patří k hlavním složkám vysokopecní strusky [13].

Důležitý je u strusek krystalizační sled. Největší nukleační schopnost a krystalizační schopnost má belit β - C_2S a nakonec krystalizují minerály nejtavitelnější. Aktivní hydraulickou složkou ve strusce je především zmíněný belit [1].

3.4.1.2 Vlastnosti granulované strusky

Struska patří mezi latentní hydraulické látky, tzn., že bez aktivátoru není struska reaktivní s vodou a hydratace je velmi pomalá. Struska vykazuje cementické vlastnosti, ale i pucolanický charakter (reakce s vápnem) [26].

Hydraulická reaktivita závisí na chemickém složení, obsahu skelné fáze, velikosti částic a povrchové morfologii. Hydraulická aktivita strusek se obvykle přibližně posuzuje podle zastoupení hlavních oxidů formou modulů.

Modul bazicity (zásaditosti) M_b je definován jako poměr součtu látkových množství zásaditých oxidů k součtu látkových množství kyselých oxidů [18]:

$$M_b = \frac{n(\text{CaO}) + n(\text{MgO})}{n(\text{SiO}_2) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (3)$$

Dle hodnoty modulu zásaditosti se strusky dělí na zásadité ($M_b > 1$) a kyselé ($M_b < 1$).

Modul aktivity M_a je vyjádřen jako poměr látkového množství oxidu hlinitého k látkovému množství oxidu křemičitého [27]:

$$M_a = \frac{n(\text{Al}_2\text{O}_3)}{n(\text{SiO}_2)} \quad (4)$$

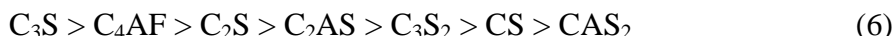
Hydraulická aktivita strusek ve většině případů roste s rostoucí hodnotou stupně zásaditosti a zvláště pak s rostoucím modulem aktivity. Podle Budnikova [7] je možné charakterizovat strusky tzv. koeficientem kvality K_k .

$$K_k = \frac{n(\text{CaO}) + n(\text{MgO}) + n(\text{Al}_2\text{O}_3)}{n(\text{SiO}_2) + n(\text{MnO})} \quad (5)$$

Strusky s $K_k > 1,9$ mají zvýšenou aktivitu, při $1,6 < K_k < 1,9$ jsou středně aktivní a při $K_k < 1,6$ málo aktivní [18].

Zásadité strusky s vyšší hodnotou modulu aktivity vykazují lepší hydraulické vlastnosti. Ty jsou stále ovlivňovány i obsahem příměsí, které ve vznikajících sloučeninách částečně nahrazují CaO, čímž vznikají látky, které zvyšují nebo snižují hydraulickou aktivitu strusky. Např. MnS, FeS a TiO₂ mají negativní efekt, zatímco CaS zvyšuje reaktivitu amorfni fáze [27].

Stupeň iontového charakteru vazby minerálů obsažených ve strusce ovlivňuje její schopnost reakce s vodou. Podle stupně iontového charakteru vazby lze silikátové a aluminosilikátové fáze strusky sestavit do této posloupnosti [7,57]:



Reakce C₃S s vodou probíhá velmi lehce, zatímco u CS za zvýšené teploty. Na těchto reakcích tedy spočívá alkalická aktivace strusek, a proto budou praktičtější a výhodnější strusky zásadité [7,57].

Vedle běžných požadavků na některé fyzikální vlastnosti a chemické a mineralogické složení je důležitá zkouška hydraulických vlastností (aktivity) strusky, pro niž se používají dvě metody podle ASTM, založené na měření pevností zkušebních trámečků z malt s normovaným pískem – tzv. 28 denní aktivní index (ASTM C 989) a zkrácená zkouška s hydroxidem sodným [28].

Podle prvního způsobu se stanoví pevnost zkušebních trámečků z malt p-cementu, druhá série trámečků se připraví obdobně z pojiva, kde 50% p-cementu je nahrazeno mletou struskou. Hodnota aktivního indexu po 28 dnech (příp. po 90 dnech) se pak vypočítá z poměru pevností zkušebních trámečků se struskou a vzorků z p-cementu.

Při rychlé zkoušce C 1073 se zkoušená mletá struska s normovým pískem v obvyklém poměru rozmísí místo vody s 20%-ním roztokem NaOH a formy s trámečky se vloží do sušárny vyhřáté na 55°C s relativní vlhkostí 90% na dobu 23 hodin. Poté se nechá 1 hodinu chladit a měří se pevnost v tlaku [28].

Rychlé spolehlivé měření aktivity strusek umožňuje termochemická analýza, která je v podstatě roztokovou kalorimetrií. Při měření sledujeme kinetiku rozkladu navážky mleté strusky ve směsi kyselin. Metoda termochemické analýzy umožňuje nejen stanovení pucolánové aktivity strusky, ale i její celkový chemický rozbor [28].

Ve světě existuje mnoho různých rovnic pro výpočet reaktivity strusky. Zde je představená nová rovnice, která bere v úvahu význam rozdělení fází ve sklách určující reaktivitu strusky. Pro výpočet očekávané reaktivity ve smyslu vývoje pevnostních charakteristik alkalicky aktivovaných materiálů může být použito oxidové složení výchozího materiálu. Mletá granulovaná vysokopecní struska se obecně popisuje jako směs fází se složením podobným gelenitu a akermanit a také depolymerizovanému vápenato křemičitému sklu. Stupeň depolymerizace ve velké míře ovládá reaktivnost. Předpokládá se, že gelenit a akermanit zde tvoří stechiometrické, ačkoli spíše sklovité než krystalické formy v závislosti na rychlosti chlazení a zbývajících prvcích, které tvoří vysoce reaktivní depolymerizované sklo. Tovněž je zde přítomná i nějaká síra, o které se předpokládá, že váže 1 mol Ca na mol S. Stupeň depolymerizace skelné sítě je potom definována jako molární poměr volného vápna k volnému Si [71]

$$\frac{\text{Free Ca}}{\text{Free Si}} = \frac{\text{Total Ca} - \text{Ca in gehlenite} - \text{Ca in akermanite} - \text{Ca associated with S}}{\text{Total Si} - \text{Si in gehlenite} - \text{Si in akermanite}} \quad (7)$$

Předpokládá se, všechny Mg je přítomný v akermanitu a všechny Al v gehlenitu. Množství Ca a Si v těchto fázích je možné počítat z koncentrací z Mg a Al substitucí do rovnice (1) čímž dostaneme rovnici (2), potom [71]:

$$DP = \frac{n(\text{CaO}) - 2n(\text{MgO}) - n(\text{Al}_2\text{O}_3) - n(\text{SO}_3)}{n(\text{SiO}_2) - 2n(\text{MgO}) - 0.5n(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (8)$$

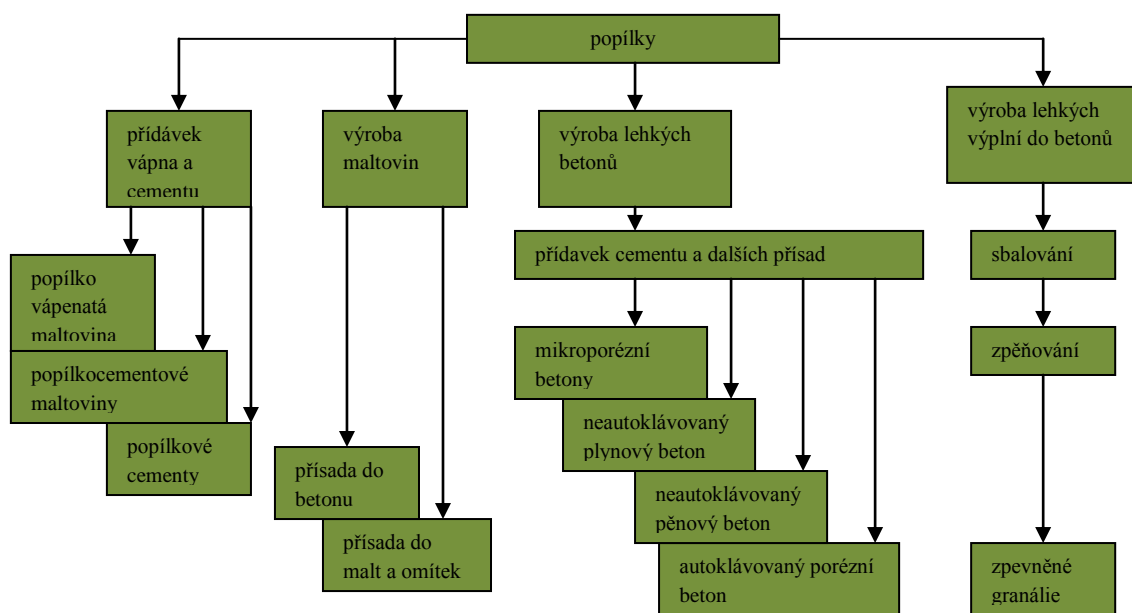
Typický poměr je v rozsahu 1,3-1,5 pro GVS s vysokými hodnotami reaktivity. Reaktivita strusky je dominantní u malých částic. Částice >20μm reagují pomalu, zatímco částice < 2μm reagují kompletně přibližně do 24 hodin [71].

Jednou z dalších důležitých vlastností strusky je její objemová stálost. Podle návrhu evropské normy ENV 197-1 je nutno provádět zkoušky objemové stálosti v Le Chatelierových objímkách, které jsou dosti náročné, co se týče materiálových vlastností, z nichž jsou zhotoveny. Proto je častěji využívána tzv. koláčová zkouška dle ČSN 722116, podle níž se posuzuje vzhled koláčků připravených z pasty ze zkoušeného cementu, které se po 24 hodinách uložení ve vlhkém prostředí povaří ve vodě podle normového postupu. Vzniknou-li trhliny na vzorku, je cement objemově nestálý [28].

3.4.2 Elektrárenský popílek

Mezi tuhé produkty vzniklé při spalování uhlí patří popílek obsažený ve spalínách. Zachycování popílku ze spalin je již poměrně dobře zvládnutou záležitostí a elektrostatické odlučovače (filtry) dokáží zachytit více než 99% popílku. V České republice je to každoročně více než 10 mil. tun. Vznikající popeloviny ze všech typů spalovacích zařízení mají charakter odpadu, jelikož se jedná o nespalitelný podíl [29,72].

Stavatelství patří mezi odvětví, které mnoho let ve značném množství zpracovává popílek. Z hlediska výsledných vlastností stavebních materiálů a potřeb technologie vyplývají požadavky především na fyzikální vlastnosti popílku. Schematické znázornění využití popílku viz obr. 9 [31, 34]



Obr. 9 Přehled metod využití elektrárenských popílků ve stavebnictví [34]

Tabulka 3 Průměrné chemické složení popílku z klasického a fluidního spalování [31]

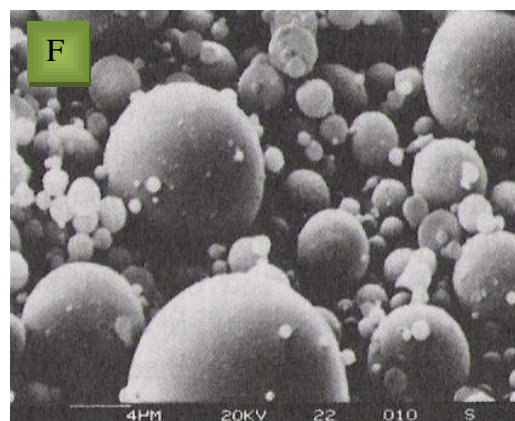
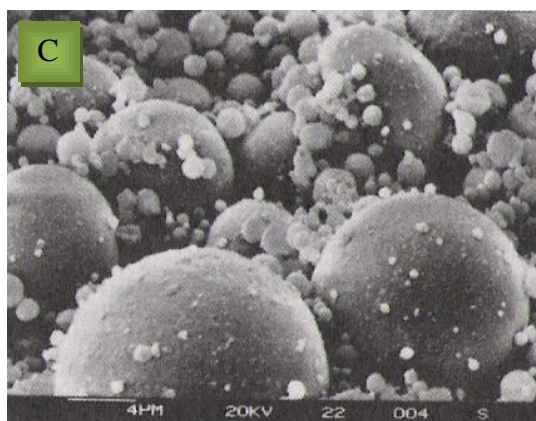
Popílek	Zastoupení složek [%]									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ztráta žháním
Klasický	52,22	28,01	3,09	1,38	2,37	9,66	0,6	0,51	1,59	5,9
Fluidní	42,34	19,44	18,21	2,49	1,55	5,79	5,26	0,37	1,41	10,7

Pro účely využití jejich latentní hydraulicity se používají popílky zejména ze spalování černého a hnědého uhlí. Složení popílku je závislé na kvalitě spalovaného uhlí, způsobu spalování a na přídatných činidlech, které se aplikují zejména za účelem úpravy složení spalin [19].

Klasické popílky jsou produktem spalování uhlí na roštích za teplot 1400-1600°C, organická část uhlí při tomto procesu je dokonale spálena.

Fluidní popílky představují novou kategorii popílků, které vznikají při fluidním spalování práškového uhlí s vápencem při teplotě 850°C. Tyto popílky naopak obsahují i nespálené zbytky uhlí a mají často proměnné vlastnosti. Vyznačují se zvýšeným obsahem CaO (15-35 %), který je ve formě tzv. měkce páleného vápna a je reaktivní [30]. V tabulce 3 je uvedeno průměrné chemické složení popílku z fluidního a klasického spalování [31].

Podle ASTM C 618 (2003) se dělí popílky na typ F: $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 70\%$ a typ C: $70\% > (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 50\%$. Oba popílky obsahují sférické částice a jsou tvořeny hlavně skelnou fází [18].



Obr. 10 Popílek typu C a F [18]

Z pohledu složení je zásadní rozdíl mezi popílkem třídy F a C (obr. 9) a to v obsahu CaO. Popílek třídy C může být reaktivnější oproti složení směsi popílku třídy F a GVS. Faktem je, že směs granulované vysokopeční strusky a popílku třídy F jsou často preferovaným produktem geopolymizace. Popílek třídy C dává produktům alkalické aktivace vyšší pevnosti [32].

Krystalické fáze jsou v popílcích od 5 do 50% a tvoří je: křemen, mullit, hematit, spinel, magnetit, melilit, aj. Typ F má obvykle nižší obsah CaO a má velmi malé nebo žádné cementické vlastnosti [32].

Většina fyzikálních i chemických vlastností popílků závisí na velikosti zrn. Popílek má zrna velikosti 0,001-0,1mm což odpovídá měrnému povrchu 200-300 m².kg⁻¹. Hustota popílku se pohybuje v rozmezí 1900-2600 kg.m⁻³ [31].

Morfologie popílku je důležitým parametrem. Ve stavebních hmotách má tři funkce: výplňovou, povrchovou a třecí. Výplňová funkce je závislá na velikosti částic popílku. Menší popílkové částice mohou vyplnit prostor mezi částicemi cementu, což snižuje spotřebu vody. Povrchová funkce závisí na konkrétním povrchu popílku a na afinitě vody. Jemnější popílek má větší specifický povrch, tím více jeho povrchová vrstva spotřebuje vody. Třecí funkce popílku závisí na tvaru částic. Menší sférické částice mají větší tření [73].

K posouzení vhodnosti popílku pro účely přípravy pojiv slouží tzv. pucolánová aktivita. Je vyjádřením schopnosti nekystalického (amorfního) oxidu křemičitého reagovat za běžných teplot s hydroxidem vápenatým (vápennem) za vzniku hydratovaných křemičitanů vápenatých (rov. 9). Obdobné sloučeniny vznikají při hydrataci portlandského cementu [33].

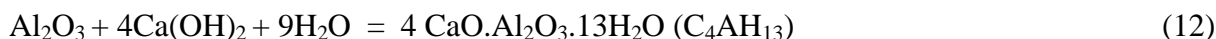
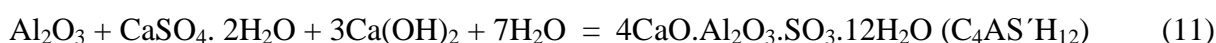


Pucolánový charakter popílku zlepšuje kvalitu betonu, vylepšuje zpracovatelnost, omezuje tvoření trhlin, zmenšuje dotvarování, zvyšuje vodotěsnost, zlepšuje odolnost proti mrazu a vůči agresivním vlivům, a tím zvyšuje trvanlivost staveb [30].

Zkusování popílku do podoby umělého kameniva je způsobem, jak zafixovat toxické látky a omezit vznik nežádoucích výluhů. Jako hlavní surovinu při výrobě umělého kameniva je možné použít elektrárenský popílek [31].

U výroby lehkých betonů se používají hlavně popílků z tzv. klasického spalování. Popílků v pórobetonech se uplatňují jako náhrada křemičitého písku. Hlavním nedostatkem při jejich používání pro výrobu všech druhů pórobetonů je kolísání složení [30].

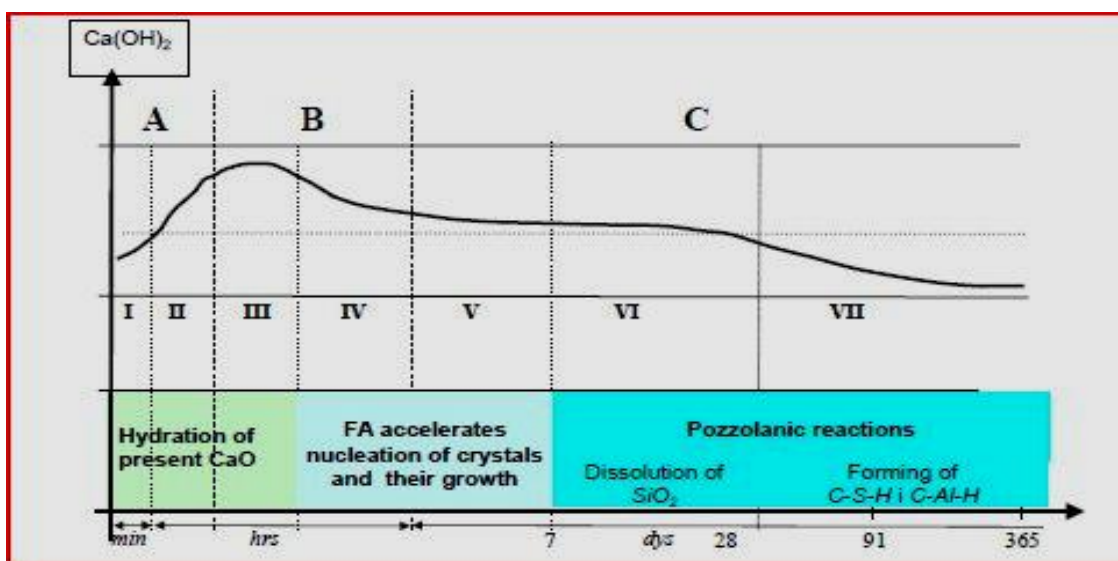
Zavedení hydratačního modelu pro směs popílku (dále jen FA) a PC poukazuje na pucolánové reakce, které jsou primárními reakcemi popílku v cementu (rov. 10-12) [35].



Kompletní hydratační proces portlandského cementu a popílku může být rozdělen na několik částí, záviselých na časových pásmech procesu. Průběh hydratačního procesu v cementové směsi závisí na obsahu CaO v popílku.

Pucolánové materiály vyžadují přísadek Ca(OH)₂, aby se vytvořily pevné produkty, zatímco cement obsahuje dostatečné množství CaO a může být aktivován hydraulicky. Obvykle obsah CaO samotného popela není dostačující pro reakci s celkovým množstvím pucolánických součástí [35].

Hydratační proces PC+FA (FA – EP s nízkým obsahem CaO) je rozdělen na stádia hydratace: rané, střední a pozdní. Změna koncentrace Ca(OH)₂ může být ukazatelem průběhu hydratačních reakcí. V raném stádiu hydratace dochází během několika minut k první hydrataci CaO a uvolnění hydratačního tepla. Fyzikální změny ve směsi během časového období 1 roku jsou ukázány na (obr. 11) [35].



Obr. 10 Fyzikální model hydratačního procesu směsi PC+FAL [35]

A perioda – fáze hydratace, přítomnost CaO,

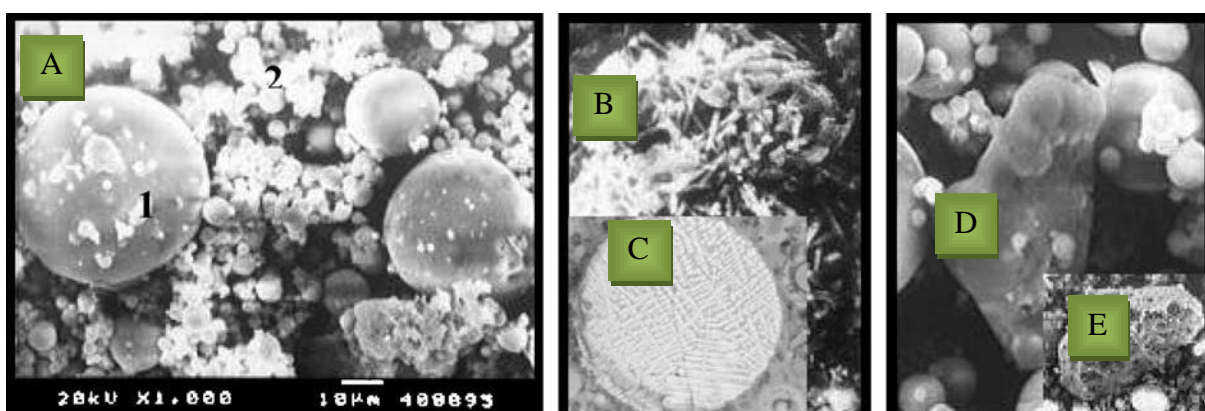
B perioda – elektrárenský popílek (FA) urychluje nukleaci krystalů a jejich růst,

C perioda – puzolanické reakce, rozpouštění SiO_2 , vznik C-S-H a C-A-H fází.

Díky zvyšování koncentrace iontů $(\text{OH})^-$ se stává prostředí více alkalické. Popílek, který je aktivovaný v raném stádiu urychluje tuhnutí cementu, kde účinkuje jako nuklea pro srážení C-S-H a C-A-H a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vytvořené během hydratace cementu [35].

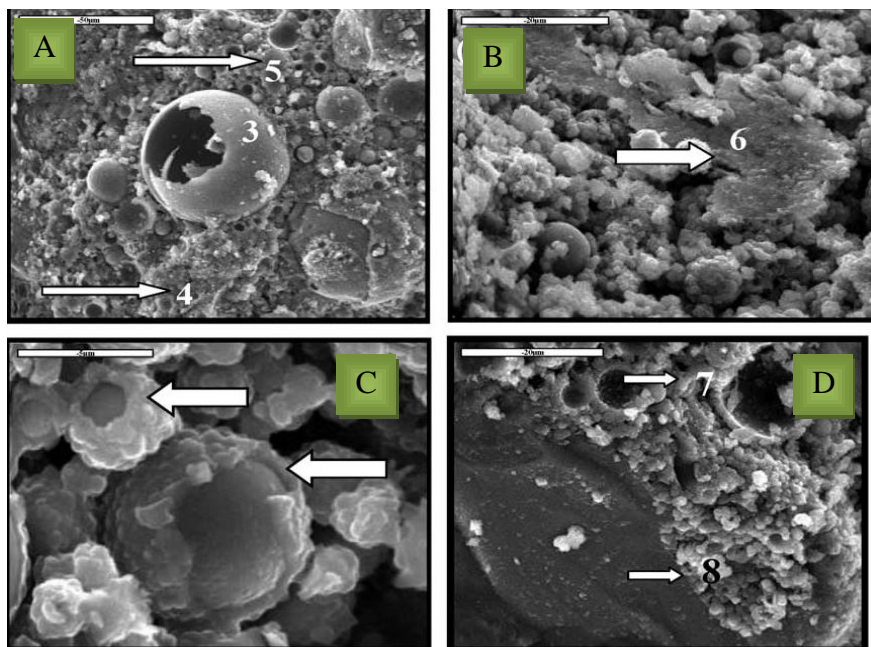
Autoři [36] popisují mechanismus alkalické aktivace popílku dvěma hlavními stupni:

- **rozpouštění:** na začátku je popílek ve skelném stavu (hlinitokřemičité sklo) a je v kontaktu s alkalickým roztokem, kde je rozpouštěn a kde následně vznikají komplexy,
- **polymerizace:** z přítomných malých molekul se vytvoří velké molekuly, které se vysrážejí ve formě gelu. Hypotetický vývoj tohoto gelu může vést k tvorbě zeolitických krystalů.



Obr. 12 Fyzikální model hydratačního procesu směsi PC+FAL [37]

Obrázek 11 (foto A,B,C,D,E) znázorňuje hlavní strukturu nezreagovaného popílku dříve, než je vystaven alkalické aktivaci. Na obrázku 3A je původní neaktivovaný popílek. Popílek představuje kompaktní nebo duté částice rozdílných velikostí s pravidelnou hladkou strukturou (foto A, bod 1,2). Často jsou na povrchu částic popílku pozorovány pevné částice nebo malé krystalky: rozpuštěného alkalického síranu, dendriticky-tvarované částice minerálů železa (foto C), mullitu (foto B), částice skla (foto D) a nespálené uhlí (foto E) nebo skelné neformované úlomky.



Obr. 13 SEM-alkalická aktivace popílkové malty [37]

Obrázek 13 (foto A, B, C, D) zobrazuje mikrostrukturu popílkové malty (popílek + alkálie). Foto A představuje popílek s nezareagovanými částicemi (bod 3) a přítomnost amorfního aluminosilikátového gelu (body 4,5). Množství nezreagovaných (nespotřebovaných) částic popílku udává stupeň konverze systému.

Foto B (bod 6) ukazuje krystalický materiál uložený v hlavní matrix reakčního produktu. Toto uložení pravděpodobně odpovídá více pokročilému nebo rozvinutějšímu stupni aluminosilikátového gelu, který obsahuje více Si a méně Al.

Foto C ukazuje částečné pokrytí popílku reakčním produktem.

Foto D ukazuje malé skupiny jasných částic (pravděpodobně zeolitické krystaly) (body 7,8). Tyto částice jsou bohatší na Na a Si než většinova skelné fáze [37].

4 ALKALICKÁ AKTIVACE LATENTNĚ HYDRAULICKÝCH LÁTEK

Výzkum alkalické aktivace začal již v minulém století a je předmětem mnoha výzkumů a zájmů nejen u nás, ale i ve světě. Autorka [74] uvádí stěžejní výčet literárních zdrojů a autorů, kteří se intenzivně věnují pracím na téma „alkalicky aktivované pojiva“. Mezi tyto autory patří: Feret (1939) Struska použitá do cementu, Purdon (1940) Kombinace alkalických-strusek, Gluchovsky (1959) Teoretické základy a rozvoj alkalických cementů, Gluchovsky (1965) První s názvem "alkalické cementy", Davidovits (1979) pojem „Geopolymer“, Langton a Roy (1984) Starověké stavební materiály, Davidovits a Sawyer (1985) Patent „Pyramid“ cement, Krivenko (1986) DSc. práce, $R_2O-RO-SiO_2-H_2O$, Malolepsy a Petri (1986) Aktivace syntetických melilitických strusek, Davidovits (1987) Starověký a moderní betony, Roy a Langton (1989) Analogie starověkých betonů, Talling a Brandštetr (1989) Alkalicky-aktivované strusky, Wu a kol. (1990) Aktivace struskového cementu, Roy a kol. (1991) Rychlé alkalicky-aktivované cementy, Roy a Silsbee (1992) Přehled alkalicky-aktivovaných cementů, Roy a Malek (1993) Struskový cement, Gluchovsky (1994) Starověké, moderní a budoucí betony, Krivenko (1994) Alkalické cementy, Wang a Scrivener (1995) Strusky a alkalický-aktivovaná mikrostruktura.

Tento bibliografický výčet mapuje historické pozadí důležitých událostí v oblasti alkalicky aktivovaných pojiv [74]. Rozvoj alkalicky aktivovaného-pojiva souvisí s prací Purdona (1940). Autor používá k aktivaci vysokopecní strusky hydroxid sodný. Podle něj se tento proces vyvíjel ve dvou fázích. Během první fáze dochází k oddělení SiO_2 , Al_2O_3 a hydroxidu vápenatého. Potom vznikají křemičité a hlinité hydráty a nastává regenerace alkalických roztoků. Výsledky ho vedly k závěru, že alkalické hydroxidy se chovají jako katalyzátory.

Malinowsky, který zkoumal starověké stavby opravené s PC si všiml, že oprava tímto materiálem se po 10 letech rozpadla. To ukazuje na nízkou odolnost v porovnání s původními materiály. Několik autorů potvrdilo téměř 40% přítomnost analcimitických zeolitů ve složení malt nalezených v Jerichu v údolí řeky Jordán a také v Tel-Ramad Síría, 7000 př.n.l.. Další výzkumníci analyzovali římské malty a rovněž našli přítomnost analcimu. Campbell a Folk ukázali, že životnost starých pojiv byla způsobena díky vysoké úrovni zastoupení amorfních zeolitických sloučenin. Přítomnost zeolitických sloučenin v starověkých pojivech naznačuje, že jsou to konečné stabilní fáze dlouhodobé přeměny primárních zeolitů [75].

Nicméně to byl Gluchovsky jako první autor, který zkoumal pojiva používaná v starověkých římských a egyptských stavbách. Došel k závěru, že tyto stavby byly ve svém složení hydráty hlinito-křemičito-vápenaté podobným těm jako z portlandského cementu, dále složené z krystalické fáze analcim, což by vysvětlovalo životnosti těchto pojiv. Na základě těchto výzkumů Gluchovsky vyvinul nový typ pojiva, které pojmenoval "soil-cement", slovo soil používáno ve spojení stavební kámen. "Soil-cement" se získával ze základních hlinitokřemičitých směsí s průmyslovými odpady bohatými na alkálie [75].

Jak už bylo uvedeno, hydraulická pojiva jsou látky, které účinkem vody vytvářejí produkty, které po počátečním zatuhnutí na vzduchu dále tuhnou a tvrdnou jak na vzduchu, tak ve vodě a vzniklé produkty hydratace jsou ve vodě nerozpustné. Za latentně hydraulické látky považujeme ty, které v přítomnosti alkalického aktivátoru projeví svoji hydraulicitu [18]. Pro průběh alkalické aktivace je nutné, aby všechny nebo alespoň základní frakce SiO_2 a Al_2O_3 použitých vstupních surovin byly přítomny v nekrystalické, reaktivní formě jako sklo nebo amorfní fáze [33,38].

K vzbuzení hydraulicity latentně hydraulických látek je potřebná také voda, která umožňuje tvorbu hydratačních produktů a umožní distribuci aktivátorů. Přídavek vody při alkalické aktivaci může být částečně nebo úplně nahrazen aktivátorem, pokud ten je ve formě vodního roztoku. Při přídavku vody k latentně hydraulické strusce nastává v důsledku nízkého obsahu volného CaO omezená tvorba $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Účinkem iontu OH^- dochází k rozpuštění Ca-O, Si-O, a Al-O struktur. Jelikož koncentrace OH^- je nízká, Si-O a Al-O vazby se výrazně nenaruší a k tvorbě C-S-H fází nedochází. Po přídavku alkalického aktivátoru, např. NaOH, vzroste pH, stejně jako koncentrace OH^- iontů a dojde k rozrušení dalších vazeb a následně vznikají C-S-H fáze [19].

Alkalická aktivace představuje chemický proces, kde prvním krokem reakce ve všech případech je přerušení vazby mezi křemičitanovými a hlinitanovými mnohostěny původního materiálu způsobené vysoce alkalickým prostředím a kde vzniklé iontové zbytky vstupují do tekuté fáze. Následuje tvorba nových reakčních produktů, které vyvolají tuhnutí a tvrdnutí. Mechanismus jejich vzniku je procesem „syntézy přes roztok“ [17].

Velká část výzkumu je alkalicky aktivovaných pojivých se vztahuje k aktivaci vysokopeční strusky, produkt známý jako "alkalický-struskový cement" nebo "alkalicky-aktivovaný struskový cement". Gluchovsky, který již uskutečnil zásadní výzkum o aktivaci vysokopeční strusky, identifikoval produkty hydratace ve složení: kalcium-silikátový hydrát, kalcium a sodno-alumino-silikátový hydrát a dále zaznamenal, že jílové minerály po alkalické-aktivaci tvoří hlinito-křemičitý hydrát (zeolit) [75].

V případě, že vstupní materiál kromě SiO_2 a Al_2O_3 obsahuje významnější množství CaO (jakým je např. granulovaná vysokopeční struska), je hlavním produktem reakce C-S-H fáze s významným množstvím navázaného Al^{3+} a adsorbovaných alkálií. Naopak, použitím systému s malým či nulovým obsahem CaO (např. založeném na metakaolinitu) vznikají převážně amorfni produkty typu zeolitů. Vedle dominantní tvorby amorfni fáze vznikají i fáze krystalické [17].

GVS často obsahuje více než 95% skla, zatímco krystalické fáze je zde minimum. Latentní hydraulická dodává pouze skelná část. Krystalická fáze zůstává během hydratace nezměněna. Hlavní krystalické fáze jsou merwininit, melilit, později vzniká gehlenit a akermanit. Oxidy obsažené v těchto krystalických fázích jsou odečteny od celkových obsahů oxidů, protože nejsou hydraulické. Tyto oxidy jsou vypočteny jenom z reaktivní části strusky, které budou hydratovat a krystalické fáze jsou považované za inertní během její hydratace [15].

Reakční model pro kvantifikaci hydratačních produktů a stanovení složení hlavních hydratačních produktů (CSH) fází jsou navrženy na základě molární rozvahy oxidů mezi vstupním materiálem (ve skle) a hydratačními produkty. Tento model bere v úvahu i rozdílné stupně hliníkové náhrady za křemík v CSH fázích. Pro zjednodušení úvahy jsou představeny dva vhodné modely: 1. zrno strusky je homogenní směs všech oxidů, oxidy ve skle jsou reaktivní (oxidy v krystalické části jsou inertní). 2. všechny oxidy ve skelné fázi reagují kongruentně [15].

Autoři [15] navrhuje reakční model alkalicky aktivované strusky. Reakční modely jsou navrženy pro kvantifikaci hydratačních produktů a stanovení složení CSH fází alkalická aktivované strusky. Hlavní hydratační produkty zahrnují CSH, hydrotalcit, hydrogarnet, AFm fáze (CAH_{13} a $\text{C}_2\text{AS}'\text{H}_8$) a ettringit. Tři reakční stechiometrické modely jsou založené na korelaci minerálního složení strusky (skelné části) s hydratačními produkty. Použitím těchto modelů lze stanovit množství a složení CSH produktů.

Autoři [75] uvedli dva modely alkalické-aktivace První z nich je aktivace vysokopecní strusky (Si + Ca) mírným alkalickým roztokem s CSH fázemi jako hlavními reakčními produkty. Ve druhém modelu alkalické aktivace (Si + Al) je uváděn obecný příklad alkalické aktivace metakaolinu. Konečný produkt je charakterizován jako polymerní model s vysokou mechanickou pevností. Model má podobnost zeolitickému procesu. Proto lze dojít k závěru, že aktivace metakaolinu vyvolává amorfni polymer zeolit.

Přesný reakční mechanismus vysvětlující tuhnutí a tvrdnutí alkalicky aktivovaného pojiva dosud není zcela vysvětlen a pochopen. Závisí na primárním materiálu stejně jako na alkalickém aktivátoru. Mechanismus alkalické aktivace se skládá z reakcí destrukce a kondenzace, které zahrnují destrukci primárního materiálu na slabě stabilní konstrukční celky, jejich interakce s koagulovanými strukturami a vytvoření kondenzovaných struktur. První kroky se skládají z rozbití kovalentní vazby Si-O-Si a Al-O-Si, které nastávají, když pH zásaditého roztoku se zvýší, takže tyto skupiny jsou přeměněny v koloidní fázi. Ostatní autoři se rovněž shodují, že většina navržených mechanismů ukazuje v první fázi rozpouštění oxidu křemičitého, následuje fáze přeměny a polykondenzace [75].

Sled procesů tuhnutí a tvrdnutí v systému GVS a alkalického aktivátoru definoval Gluchovskij v [40] takto:

- částečný přechod kationtů alkalických kovů a alkalických zemin ze strusky do roztoku,
- vytvoření koloidní vrstvy sodných silikátů na povrchu částic strusky,
- rozpuštění hlinitých aniontů přímo v sodném silikátu,
- tvorba C-S-H fází v amorfním až semikrystalickém stavu,
- vznik kalciumaluminátosilikátových hydrátů,
- tvorba zeolitických produktů různého složení.

Stade [18] (1989) navrhl, že začlenění alkálií do C-S-H fáze se zvyšující se teplotou probíhá následovně:

- neutralizace kyselých Si-OH skupin Na^+ nebo K^+

$$\text{C-S-H} + \text{M}^+ \rightarrow \text{M}^+ - \text{C-S-H} \quad (13)$$

- výměna iontů Na/K za Ca

$$\text{C-S-H} + \text{M}^+ \rightarrow \text{M-C-S-H} + \text{Ca}^{2+} \quad (14)$$

- štěpení Si-O-Si vazeb pomocí Na^+ a K^+

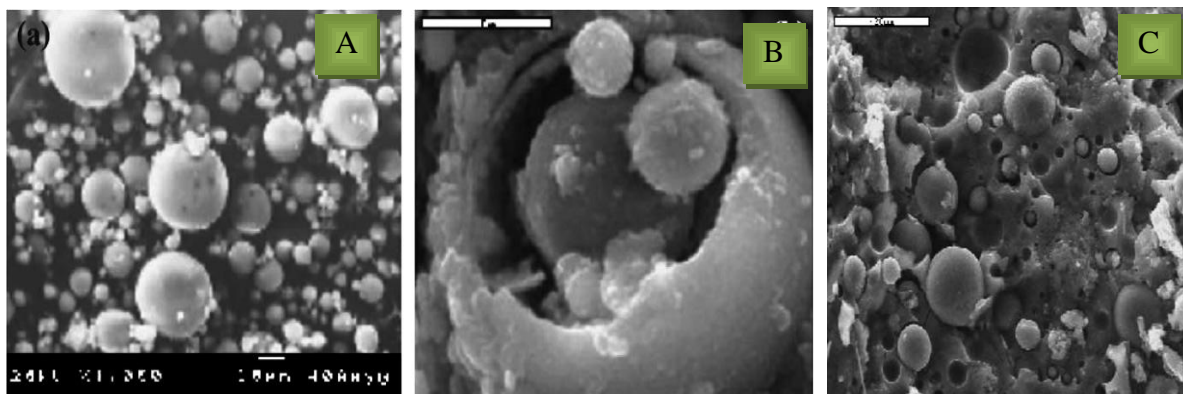
$$\text{Si-O-Si} + 2\text{M}^+ \rightarrow 2\text{Si-O-M} \quad (15)$$

První mechanismus probíhá převážně u C-S-H fáze s nízkým poměrem Ca/Si, protože obsahuje vysokou koncentraci kyselých Si-OH skupin. Druhý mechanismus je zastoupen převážně u C-S-H s vysokým poměrem Ca/Si. Třetí mechanismus závisí na povrchu C-S-H fáze. Začlenění alkálií do C-S-H fáze vzrůstá s klesajícím poměrem Ca/Si [18].

Shrnutí: Působením roztoků křemičitanu sodného nebo draselného na mletou granulovanou vysokopecní strusku lze připravit hydraulická bezcementová pojiva. Aktivátory

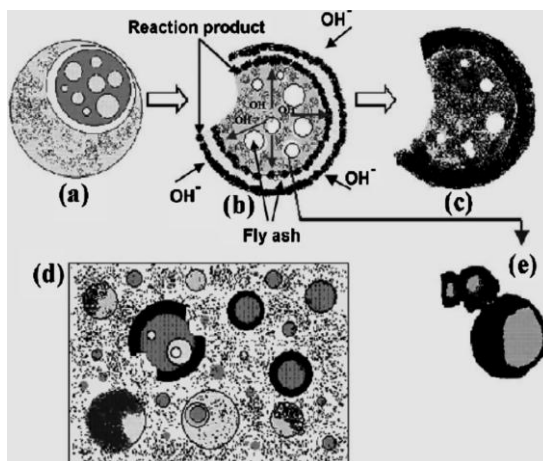
mají velký vliv na produkty hydratace. Hlavním produktem je C-S-H fáze, ale vedlejší produkty se liší podle použitého aktivátoru [18].

Alkalická aktivace popílku je složitý chemický proces, kdy skelné fáze z vedlejších průmyslových surovin jsou přeměňovány na kompaktní pojivový materiál (nazývaný geocement, geopolymér nebo hydrokeramika). Produkty vznikají v reakčním systému závisle na počátečním rozpuštění popílku a na kondenzačním stupni vzniklých iontů. Hlavním reakčním produktem je vždy alkalický hlinitokřemičitý gel [38].



Obr. 14 Mikrostruktura alkalicky aktivovaného popílku: (A) původní částice EP; (B) rozbité částice po alkalické aktivaci NaOH; (C) alkalická aktivace křemičitanem sodným [41]

Obrázek 14 (foto A) prezentuje typickou morfologii popílku. Popílek obsahuje kulaté skelné částice různých velikostí (od 200 do 10 μm). Zatímco obvykle jsou částice duté, některé z těchto částic obsahují uvnitř i jiné částice menší velikostí. Zde koule se zdají být téměř neporušené v závislosti na stupni místní reaktivity. Foto B ukazuje první zaznamenané změny v mikrostruktuře EP. V prvních fázích tohoto procesu alkalického rozpouštění části povrchů se uvolňují menší částice [76].



Obr. 15 Názorný model alkalické aktivace popílku [76]

Obrázek 15 znázorňuje model alkalické aktivace popílku. Obr. 15a ukazuje počáteční chemický útok na jednom místě na povrchu částic, který pak expanduje do větších otvorů částic (obr. 2B), uvolňují se menší částice, ať duté nebo částečně vyplněné jinými menšími, nastává obousměrný alkalický útok: tj. z venku dovnitř a naopak (obr. 15b). V důsledku toho, reakční produkt je vytvořen jak uvnitř, tak mimo (povrch) částice, do doby úplné nebo částečné spotřeby částice popílku (obr. 15c).

Ve stejné době proniká zásaditý roztok a spojuje menší částice nacházející se uvnitř větší koule, vnitřní prostor se začne vyplňovat reakčním produktem a vytváří se hustý matrix. Jeden z důsledků masivního srážení reakčních produktů je ten, že vrstva těchto produktů zahrnuje i menší kulovité části. Tento povlak zabraňuje jejich kontaktu s alkalickým prostředím (obr. 15e).

Alkalické aktivace dále pokračuje, nezreagovaný popílek zůstává v reakčním produktu čímž se sníží reakční rychlost. Kromě toho, popsane procesy nejsou jednotné v celém gelu, ale liší se v závislosti na rozložení částic, velikost i pH (obr. 15d).

Alkalická aktivace popílků probíhá prostřednictvím exotermického procesu rozpuštění, během něhož jsou rozbíjeny kovalentní vazby Si-O-Si a Al-O-Al. Produkty, které vznikají destrukcí popílku, se začnou hromadit a konečnou kondenzací vzniká málo uspořádaná struktura s vysokou mechanickou pevností [75].

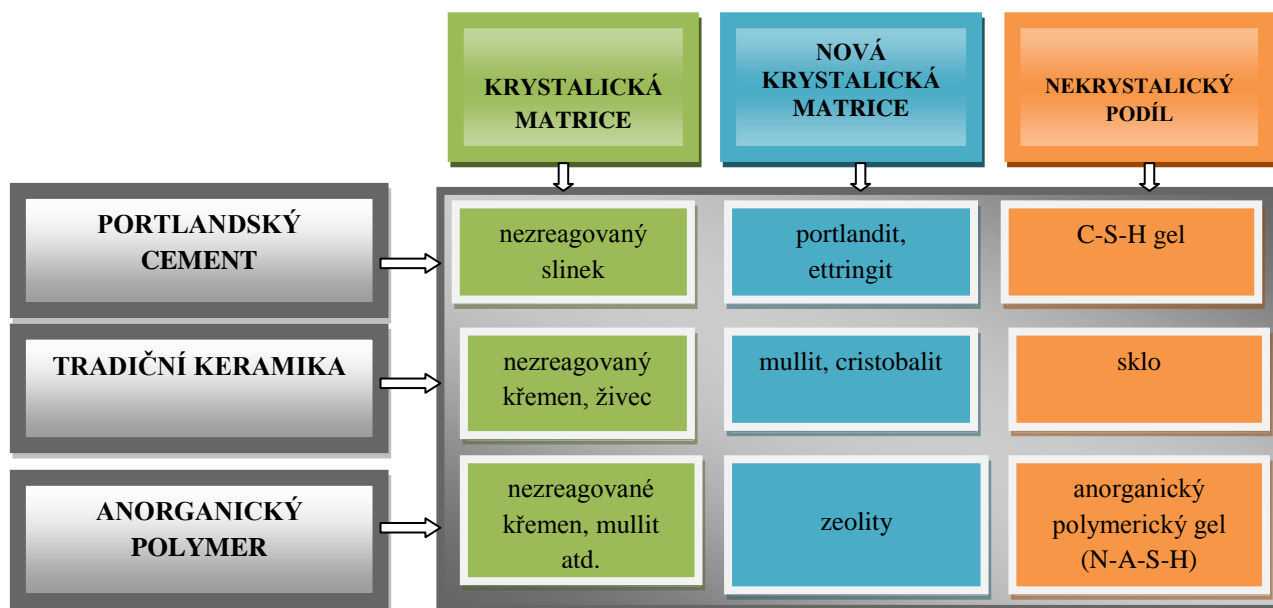
Pro autory [75] je aktivace popílků proces velmi odlišný od hydratace portlandského cementu, ale je spojený se vznikem několika typu zeolitů s alkalickými hlinitokřemičitany jako hlavním reakčním produktem. Tento reakční produkt zahrnuje tetraedrickou koordinaci křemene a hliníku v polymerních řetězcích, v nichž Al^{3+} nahrazuje Si^{4+} s negativním elektrickým nábojem, který je kompenzován alkalickými kationty.

V případě kalcinovaných jílových surovin můžeme říci, že jsou latentně hydraulické, pokud obsahují tepelně degradované, tedy amorfni fáze. Například v případě kaolinitu to nemusí být pouze metakaolinit, ale také amorfni SiO_2 , který vzniká při vyšších teplotách zpracování [19].

Široké spektrum hydraulických materiálů poskytuje různé hydratační produkty. U PC jsou to C-S-H fáze a Ca(OH)_2 , u strusek C-S-H fáze, u popílku nebo metakaolinitu geopolymerní produkty [42].

Míra tuhnutí a tvrdnutí alkalicky aktivovaných pojiv, kvalita a kvantita výsledných reakčních produktů závisí na celé řadě faktorů, včetně kvality původního aluminosilikátu, kvality a množství alkalického aktivátoru a reakční teploty [17].

Hlavní hydratační produkty tuhnutí PC, tradiční keramiky a anorganických polymerů prezentuje (obr. 16). Multifázový systém zahrnuje anorganický polymer. Hlavní reakční produkt v takovém systému je „amorfni gel“ uváděný jako N-A-S-H gel. Fyzikální charakteristika gelu má vlastnosti velmi podobné CSH gelu vzniknutém během hydratace PC [43].



Obr. 16 Hlavní hydratační produkty [43]

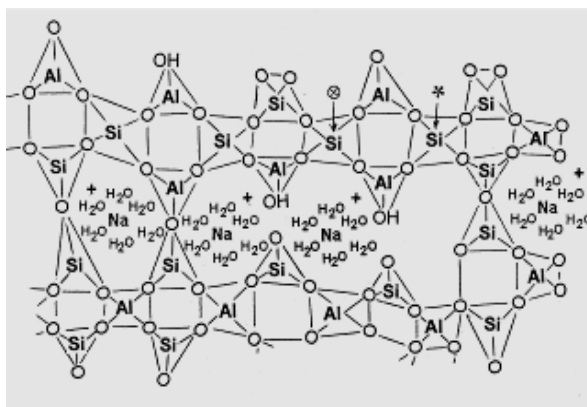
4.1 Nové anorganické polymery – geopolymery

V oblasti alkalické aktivace měl obrovský výzkumný přínos francouzský autor Davidovits, který vyvinul a patentoval pojiva získaná alkalickou-aktivací metakaolinu, které pojmenoval "geopolymer" (v roce 1978). Podle tohoto autora je nové pojivo vytvořené shodným procesem, který používali už Římané a Egypťané. Davidovits dokonce naznačuje, že pyramidy nebyly postaveny z přírodního kamene, ale byly vyrobeny z geopolymerního pojiva. Na základě chemické a mineralogické studie uvedl, že pyramidové bloky byly zreagované směsí, vápence, písku, hydroxidu vápenatého, uhličitanu sodného a vody [75].

Podle Paloma, jak uvedl na konferenci o geopolymerech, která se konala v roce 2004 (Portugalsko) pojem "geopolymerní" je především obchodní označení. Ve skutečnosti jméno Portlandský cement je také obchodní název (podle barvy vápencové skály z regionu Dorchester v Anglii, pojmenované jako Portland). Platí obecné pravidlo, používat název alkalicky-aktivovaná pojiva a jméno geopolymer pouze tehdy je-li skutečně přítomen geopolymer, zeolit s amorfni až semi-krystalickou charakteristikou [75].

Geopolymerní materiály (obr. 17) syntetizované alkalickou aktivací aluminosilikátových látek představují nový typ materiálů. Alkalicky aktivované materiály – geopolymery jsou materiály na rozhraní mezi klasickými hydratovanými anorganickými pojivy, skelnými a keramickými materiály. Suroviny pro přípravu geopolymery mohou být převážně látky odpadního charakteru, jako jsou strusky z metalurgických procesů, elektrárenské popílků a jiné anorganické odpady nebo tepelně upravené přírodní materiály jako jsou jíly aj. [44].

Geopolymery se vlastnostmi, chemickým složením a strukturou podobají zeolitům. Vazby geopolymery jsou analogické alkalickým hlinito-křemičitanovým zeolitům. Vznikají reakcí aluminosilikátových prekuzorů s alkalickými polysilikáty (alkalický aktivátor). Za prekuzor lze považovat latentně hydraulické látky – tepelně zpracované jíly, popílků, přírodní pucolány a částečně i strusky s obsahem vápna. Působením alkalického aktivátoru na prekuzor dochází k rozrušení vazeb Si-O-Si a následně vznikají fáze nové [45, 46].



Obr. 17 Schéma neuspořádané struktury geopolymerního materiálu [45]

Počáteční studie geopolymerní mikrostruktury jsou zaměřeny na identifikaci nezreagovaných částic a určení chemického složení pojiva v syntetizovaném systému z multi-komponentních materiálů jako je vysokopecní struska a popílek. U geopolymérů bylo prokázáno, že mají mikroporézní stavbu s póry. Velikost se určuje podle povahy alkalických kationtů nebo směsi kationtů během aktivace. Studie popílko-geopolymerních systémů zjistily křemen a mullitové částice, které působí jako mikroagregáty v konečné matici s nezreagovanými sklovitými hlinitokřemičitany. Sklovitý materiál se chová jako zdroj hliníku a křemíku pro gely v těchto systémech. Přítomnost reaktivních částic v hlinitokřemičitanu se ve ztvrdlých geopolymerech vyznačuje tím, že tvrzení je ukončeno před úplným rozpuštěním surovin [77].

Mnoho publikovaných studií o geopolymerních systémech se zaměřilo na kompozitní systémy popílek/vysokopecní struska. Ve většině případů je analýza omezena na pozorování difraktogramů RTG fázové analýzy a konečné pevnosti v tlaku, které jsou standardními metodami ve studiu cementů. Mezitím byly méně intenzivně zkoumány detaily mikrostruktury, zejména díky složitosti podílů materiálů tvořených z těchto vysoce nehomogenních aluminosilikátových zdrojů. Použití metakaolinu (kalcinovaný kaolinit) jako hlinitokřemičitanového zdroje mnoho z těchto problémů odstraňuje tím, že poskytuje jasnější informace. Snáze charakterizovaný výchozí materiál se významně podílí na pochopení mikrostruktury na základě získání analýz konečného reakčního produktu. Geopolymery na bázi metakaolinu jsou vhodné jako „modelový systém“, u kterých mohou být prováděny analýzy bez zbytečných složitostí oproti použití popílku nebo strusky [77].

Geopolymer připravený alkalickou aktivací popílku obsahuje převážně struktury typu $AlQ^4(4Si)$. Ve spektrech ^{29}Si NMR MAS byly nalezeny jako hlavní koordinace $SiQ^4(3Al)$ a $SiQ^4(2-3Al)$. Koordinace $Si(0Al)$ má minoritní zastoupení, což prokazuje průnik Al do sítě $[SiO_4]^{4-}$. Struktura produktů při alkalické aktivaci popílku (geopolymeraci) je zcela odlišná od produktů vzniklých při alkalické aktivaci křemičitanového slínku. Geopolymer na bázi popílku je porézní materiál. V oblasti nanopórů je pórovitost geopolymérů velmi podobná bez ohledu na podmínky přípravy. Způsob přípravy geopolymérů (vodní součinitel, složení alkalického aktivátoru) ovlivňuje pórovitost geopolymérů. Pevnost geopolymérů výrazně ovlivňují makropóry, které vznikají zavlečením vzduchu do geopolymérů nebo jsou to částečně zreagované (duté) částice popílku. Tyto póry mají uzavřený charakter. Za přítomnosti přísad obsahujících Ca (struska) se pórovitost značně snižuje v důsledku koexistence geopolymerní a C–S–H fáze, kde bylo dosaženo maximálních pevností geopolymérů. Mezi geopolymérem a kamenivem nebyla nalezena přítomnost přechodné fáze

s odlišným složením, jako je tomu u betonů z portlandského cementu. Složení geopolymérů je prakticky stejné v těsné blízkosti kameniva i v hmotě geopolymérů [97].

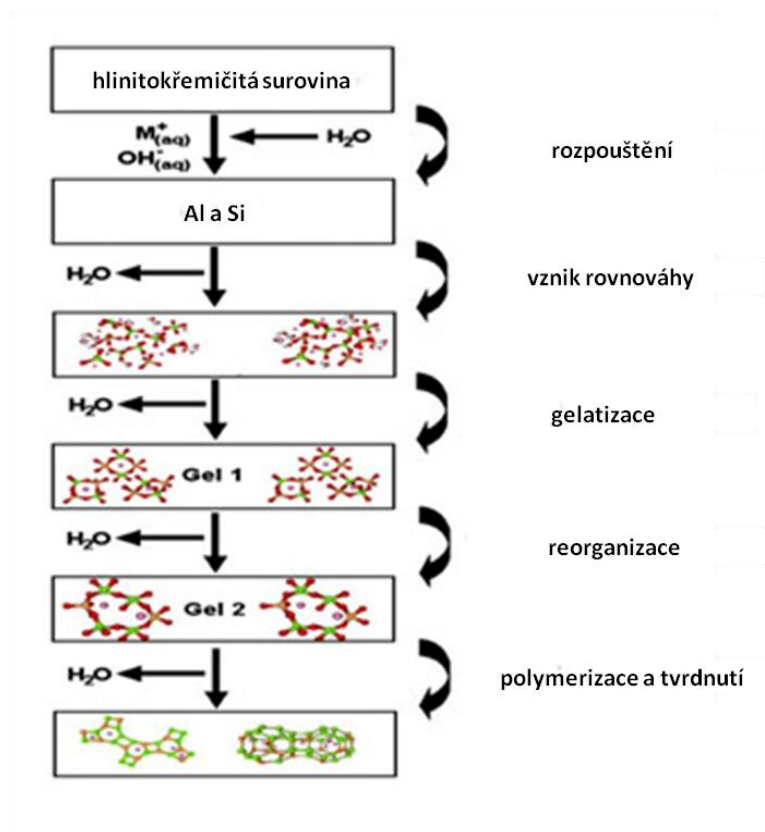
Již dříve byla zkoumána souvislost mezi složením a pevností geopolymérů z křemičitanu sodného a metakaolinu. Optimalizace mechanických pevností byla zjištěna při středním poměru Si/Al. Pevnost kondenzované tetraedrické alumino-silikátové síťové struktury by se měla zvýšit s obsahem SiO_2 , v důsledku zvýšení pevnosti vazeb Si-O-Si ve srovnání s vazbami Si-O-Al a Al-O-Al. Nejdůležitějším prvkem geopolymérisace, která byla prozkoumána, je přeměna tekutých prekurzorů na "pevný" gel. Toto je klíčové pro sledování nanostruktury, pórovitosti a vlastností geopolymérů, aby mohly být uzpůsobeny pro konkrétní použití. Výsledky gelace z hydrolýzy a polykondenzace Al a Si vytváří komplexní síť. Hlinito-křemičitanové gely jsou tvořené sol-gel procesem. Strukturální reorganizací sítě nastane další reakce [78].

V systému s vysokou koncentrací Si kondenzace začíná vznikem oligomerních silikátů, což vede k [poly(sialate-siloxo) a poly(sialate-disiloxo)] 3D tuhé polymerní struktuře. Nízká koncentrace Si vede k výsledku poly(sialate) polymerní struktury. Geopolymery poly(sialate-siloxo) a poly(sialate-disiloxo) struktury jsou 3D síť, které jsou pevnější a stabilnější než poly(sialate) struktury. Proto, i když Al hraje významnou úlohu množství Si je zodpovědné za vyšší a pozdější vývoj pevností v těchto systémech. Vysoký poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ směsi může mít za následek vznik amorfni Na-Al-Si polymerní fáze (geopolymer), nízký poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve směsi má tendenci produkovat zrna Na-Al-Si. Vzorky s nízkým poměrem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dosahují nízkých pevností [78].

Složka Al z metakaolinu má tendenci se rozpouštět snadněji než Si složka. Proto v průběhu kondenzace je pravděpodobné, že došlo mezi alumináty a silikáty k tvorbě poly(sialate) polymer struktury. S rostoucím obsahem Si je systém vhodnější pro kondenzaci a reakci, kde výsledkem jsou oligomerní křemičitany. Rychlost kondenzace silikátových typů je pomalejší, než mezi hlinitany [78].

Výsledky práce autorů [78] poskytují pohled na kinetiku časných reakcí geopolymérisace. Geopolymérisace je v podstatě rozpouštění, hydrolýza, a kondenzace a proces probíhá v $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ systému. Koncentrace Na a Si určuje typ hydrolýzy iontů a cestu kondenzačního procesu ovlivňujícího vlastnosti výsledného geopolyméru.

Proces geopolymérisace je možno rozdělit do několika etap. Nejdřív účinkem alkalického aktivátoru za přítomnosti vody dochází k rozpouštění aluminosilikátové suroviny. Vznikající roztok obsahuje samostatné (oddělené) hlinité a křemičité útvary. Ty spolu následně vytvářejí gelovou strukturu za postupného oddělování se vody. Vznikající gel se polymerizuje do síťového uspořádání, která je považována za geopolymer a zároveň dochází k jeho tunutí a tvrdnutí. Voda vyplňuje póry nebo je přítomná ve formě hydroxylových skupin (obr. 18) [47].



Obr. 18 Zjednodušený model geopolymerizace [47]

Vznik geopolymérů dle autorů [75] je stejný proces jako u zeolitů: (a) rozpuštění účinkem hydroxidových iontů OH^- , (b) orientace rozpuštěných částí, (c) kondenzace a tvrdnutí struktury v anorganickém polymerním systému.

Ačkoliv výzkum v oblasti geopolymérů je spojovaný s použitím různých terminologických pojmů např. „nízko-teplotní hlinito-křemičitanové sklo“, „alkalicky-aktivovaný cement“, a „hydrokeramika“, pojem „geopolymer“ je obecně uznávaným pro tuto technologii. Vzhledem k anorganické struktuře geopolymérů bylo prokázáno, že mají vynikající tepelnou stabilitu, mnohem vyšší než tradiční cementy [77].

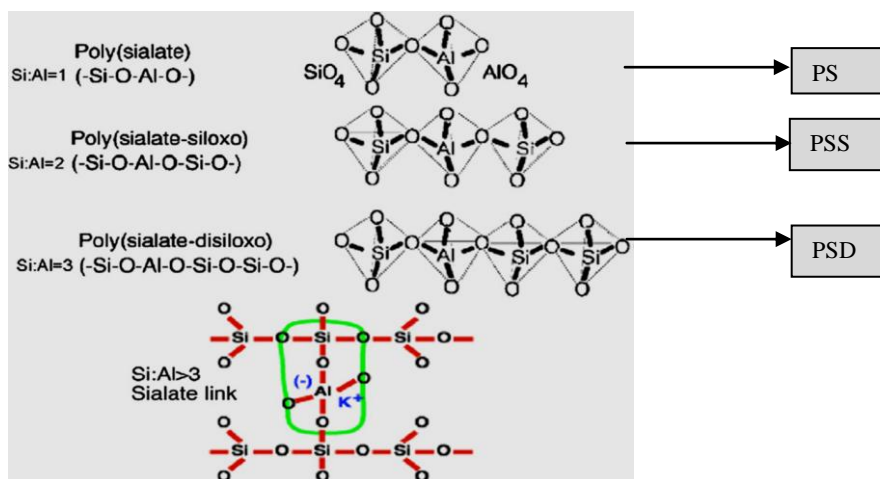
Geopolymerní materiály jsou polymery, proto se transformují, polykondenzují a rychle získávají tvar při nízkých teplotách (během několika hodin při 30°C , několika minut při 85°C a několika sekund při mikrovlnném ohřevu). Geopolymery jsou minerální látky, které jsou tvrdé, odolné vůči vlivům počasí a vysokým teplotám (1000 až 1200°C) [45].

U geopolymérů byly také prokázáno, že vykazují lepší mechanické vlastnosti než obyčejný PC. Nicméně, ve srovnání s jinými technologiemi není doposud jasná podstata vztahů mezi složením, zpracováním, mikrostrukturou a vlastnostmi (např. mechanické pevnosti) geopolymérů [77].

4.1.1 Struktura geopolymérů

Základní představy o struktuře geopolymérů prezentuje Davidovits [45]. Geopolymerní materiály jsou založené na hydratovaných aluminosilikátech. Pro chemické označení „geopolymer“ Davidovits používá název "polysialates", ve které je „sialate“ zkratka pro spojení Si a Al tetraedrů.

Základem jejich struktury jsou řetězce tetraedrů $[\text{SiO}_4]$ a $[\text{AlO}_4]$ s jedním společným kyslíkem, který potřebuje kladné ionty jako je (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+) na vyrovnání elektrického náboje Al^{3+} v tetraedrické koordinaci. Pro chemické názvosloví geopolymerů byl navržen pojem “poly(sialát)”. Sialát je zkratka z polysiliko-oxo-aluminát: $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}]_n$, kde n je stupeň polymerace. Základní typy geopolymerní struktury mohou být PS, PSS, PSD, viz obr. 19 [45,48,75].



Obr. 19 Uspořádání křemíkových a hliníkových tetraedrů v geopolymerech [45]

Kladné ionty (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+) musí být přítomny v síti pro vyrovnávání negativního náboje Al^{3+} v tetraedrické koordinaci. Poly(sialáty) mají tento obecný vzorec [49]:

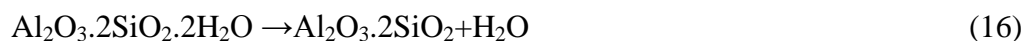


kde M označuje alkalický kationt (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}), „ n ” je stupeň polykondenzace, „ z ” představuje 1,2 nebo 3. Poly(sialáty) jsou řetězcovité a prstencovité polymery [49].

Na^+ kationt má lepší zeolitické schopnosti v tvorbě geopolymerního systému, protože je menší než K^+ kationt a z toho důvodu lépe migruje přes gelovou síť. Zvýšenou tendenci k tvorbě zeolitu jako Na^+ se srovnatelnou hydrotermální syntézou mají další alkalické kationty jako např. Rb^+ nebo Cs^+ nebo menší ale více hydratovaný Li^+ [49].

Základními surovinami pro tvorbu geopolymerů jsou [45]:

- aluminosilikátový prekuzor, v němž hliník musí být přítomen v reaktivní formě (sklo nebo amorfni fáze). Nejvhodnější je tepelně upravený kaolinit, přecházející při teplotách od 600°C na metakaolinit (rov. 16),

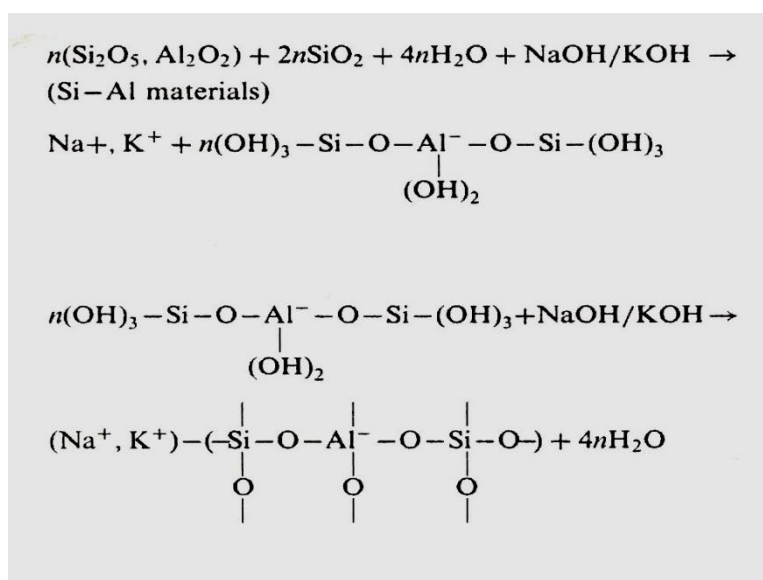


- polysilikát sodný nebo draselný ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) a NaOH nebo KOH , kde hlavní úlohou hydroxidů je zajistit v systému vysokou hodnotu pH.

Geopolymerická stavba materiálů vyvinutých v průmyslových aplikacích je jak krystalická tak nekrystalická. Krystalický poly(sialát) $\text{M}_n(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Al}-\text{O})_n$ a poly(sialát-siloxo) $\text{M}_n(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O})_n$ vzniká za podmínek hydrotermálního tuhnutí, tedy při vyšších teplotách, uspořádání krystalických útvarů je v mikrometrech. Na druhé straně vznik

amorfních struktur je podpořen tvrdnutím za běžných teplot a vykazují uspořádání na krátký dosah (nanometry) [17].

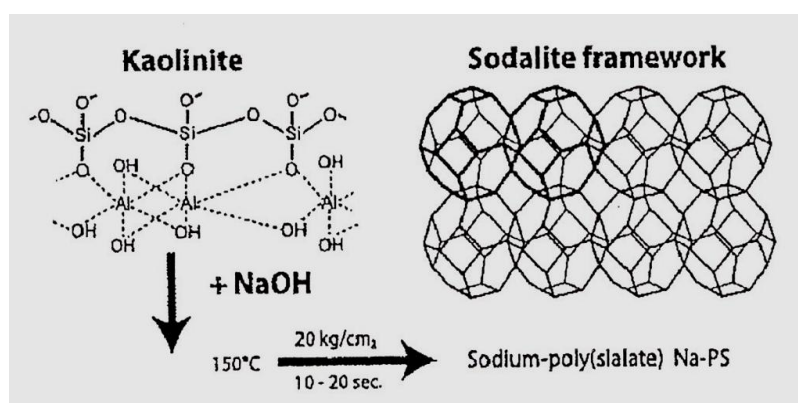
Geopolymerizace představuje chemickou reakci oxidů aluminosilikátů (Al^{3+} ve čtyřvazné koordinaci) s alkalickými polysilikáty za tvorby polymerních Si-O-Al vazeb. Geopolymerizace je exotermická reakce. Je produktem polykondenzace hypotetických monomerů – ortosilikátových iontů [45]. Možný průběh mechanismu tuhnutí a tvrdnutí geopolymeru znázorňuje (obr. 20), podle [50].



Obr. 20 Geopolymerní vazby [50]

4.1.1.1 Krystalické poly(sialáty) (Si-O-Al-O)_n

Výslednou reakcí geopolymerního prekursoru - kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_2$) a NaOH je zkrystalizovaný Na-poly(sialát), $\text{Na-PS}(\text{Si}_2\text{O}_4.\text{Al}_2\text{O}_4.2\text{Na})3\text{H}_2\text{O}$. Hydrotermální polykondenzace probíhá při teplotě 150°C a tlaku 5-10 MPa. Tento Na-PS je založený na struktuře sodalitu, vznikající do 20 s od začátku reakce. Schéma viz obr. 21 [45].



Obr. 21 Hydrotermální polykondenzace Na-poly(sialátu) [45]

S Na-poly(sialátem) je identická strukturní jednotka zeolitu A, založená na sodalitové mřížce. Třírozměrná stavba se vyvíjí polykondenzací dimeru: cyklo-di-sialátu (CDS).

Primární kondenzační jednotka zeolitu A je tetramer cyklo-tetra-sialát, jenž se formuje z prekrytalizačního roztoku. Geopolymer K-PS, poly(sialát) draselný vzniká polykondenzací za účasti KOH, jež nahrazuje NaOH [45].

Rozpouštění, hydrolýza a kondenzační reakce metakaolinu v zásaditém prostředí (s vysokým a nízkým Si/Al poměrem) byly podrobně popsány mnoha autory. Rozpouštění a hydrolýza mohou být psány takto:

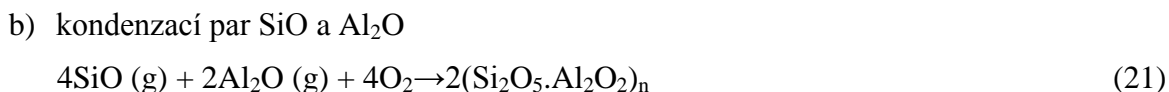
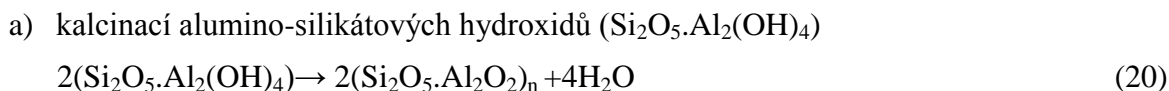


Přítomnost $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ iontů je preferována oproti $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ ve vysoce zásaditém prostředí. Kondenzace by mohla nastat mezi hlinitany a silikáty nebo silikáty samotnými, v závislosti na koncentraci Si v systému. Díky směsi s nízkým poměrem Si/Al (=1) ke kondenzaci převážně dochází mezi hlinitany a silikáty, což vede ke vzniku poly(sialate) polymer struktury. Pokud je Si/Al poměr (>1) je výsledkem hydrolýzy SiO_2 , kondenzací se tvoří oligomerní silikáty. Tyto oligomerní silikáty zase kondenzují s $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, tvořené tuhé 3D síť polymerní struktury [poly(sialate-siloxo) a poly(sialate/disiloxo)]. Rychlost kondenzace mezi silikáty je pravděpodobná pomalejší než mezi hlinitany a silikáty [78].

4.1.1.2 Amorfni poly(sialát-siloxo) $(\text{Si-O-Al-O-Si-O})_n$, (Na,K)-PSS, (Ca,K)-PSS a K-PSS

Mechanismus tvorby krystalických zeolitických druhů při modulu Si/Al > 2 vyžaduje, aby krystalizace siliko-aluminátových gelů probíhala v uzavřeném hydrotermálním systému obecně za teplot sahajících od běžné pokojové teploty až po 175°C. Čas potřebný pro krystalizaci je od několika hodin po několik dnů. Zrání materiálu za pokojové teploty trvá 24 hodin a na krystalizaci při teplotě 100°C je potřeba 50-100 hodin. Jeden z mechanismů tvrzení postihuje chemickou reakci geopolymerních prekurzorů – hlinitokřemičitých oxidů (Al^{3+} ve čtyřvázné koordinaci) s alkalickými polysilikáty, produktem jsou polymerní Si-O-Al vazby [45].

K zdůraznění 4-násobné koordinace Al, se tyto hlinitokřemičité oxidy píší ve tvaru $(\text{Si}_2\text{O}_5.\text{Al}_2\text{O}_2)_n$, místo obvyklého $(2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3)$. Výroba $(\text{Si}_2\text{O}_5.\text{Al}_2\text{O}_2)_n$ probíhá dle (rov. 20,21) [45]:



4.2 Analytické metody pro stanovení geopolymery

Na stupeň neuspořádanosti geopolymery lze usoudit z difrakce RTG paprsků ve hmotě a výsledných difrakčních schémata. V nekrytalickém stavu se nevyskytují ostrá difrakční maxima, vzniká široký rozptýlený difrakční efekt. V praxi jsou připravovány geopolymerní materiály nekrytalického charakteru. Z tohoto důvodu se nelze při jejich studiu omezit pouze na RTG-difraktogramy [45].

4.2.1 Vysokorozlišovací spinová nukleární magnetická rezonanční spektroskopie (MAS-NMR)

Určitý pohled do nitra molekulární sítě umožňuje modifikovaná nukleárně magnetická rezonanční spektroskopie (MAS-NMR), která dává efektivní údaje o struktuře silikoaluminátových typů (zeolitů, jílu, cementů, kopolymerů). Především ^{29}Si a ^{27}Al MAS-NMR jsou účinným nástrojem [45].

^{27}Al MAS-NMR spektroskopie ukázala u geopolymérů na bázi popílku a metakaolinu, že 4-násobně koordinovaný hliník rezonuje u aluminátových iontů v intervalu mezi 60-80 ppm u silikoaluminátů je to přibližně 50 ± 20 ppm, kdežto 6-ti násobně koordinovaný hliník rezonuje cca mezi 0 ± 10 ppm [45].

Tato metoda způsobu identifikace nedokáže rozlišovat různé variace stavby geopolymerních materiálů založených na PS, PSS, PSD polymerních výstavbových jednotkách. Tyto jednotky lze naopak odlišit použitím ^{29}Si MAS-NMR spektroskopie [45].

Uspořádání na krátký dosah se může v rámci jednoho geopolyméru značně lišit. Použitím ^{29}Si (MAS) NMR, případně kombinací dalších typů NMR vhodných ke zkoumání každého jednotlivého z pěti různých lokálních typů systémového prostředí, lze zjistit výskyt Q^4 (4Al), Q^4 (3Al), Q^4 (2Al), Q^4 (1Al), Q^4 . Označení napovídá, že tetraedr SiO_4 může být v geopolymerní struktuře vázán s jedním, dvěma, třemi nebo dokonce čtyřmi sousedními tetraedry AlO_4 , případně se čtyřmi dalšími SiO_4 tetraedry. Ve studii materiálu s nízkým obsahem vápníku ponechaného tvrdnutí 14 dní za teploty 38°C byla nalezena následující maxima (tab. 4) [17].

Tabulka 4 Maxima Q^4 [17]

Označení maxima	Plocha (%)
Q^4 (4 Al)	84,1
Q^4 (3 Al)	11,0
Q^4 (2 Al)	3,3
Q^4 (1 Al)	3,2
Q^4	1,1

4.2.2 RTG – difrakční analýza

RTG difrakční analýza se využívá k fázové analýze krystalických látek. RTG záření vzniká dopadem elektronů, emitovaných žhavenou katodou a urychlených vysokým napětím, na anodu (antikatodu) v evakuovaném prostoru.

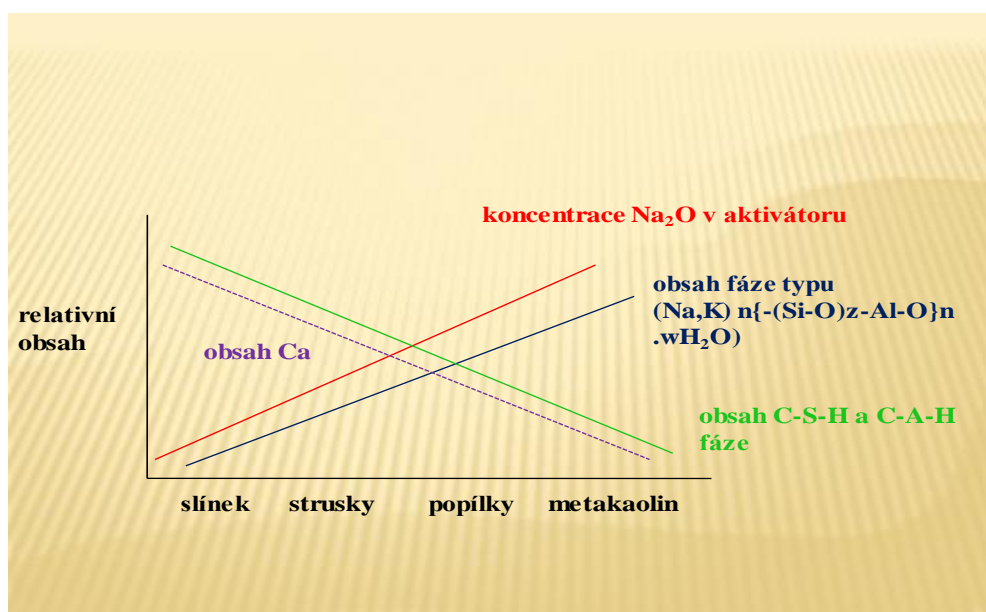
Každá krystalická látka má jedinečnou strukturu (velikost buňky, polohy a druhy atomů), a proto zcela charakteristický rentgenový difrakční obraz představovaný souborem hodnot mezirovinných vzdáleností d_{hkl} a relativních intenzit I/I_0 . Soubor hodnot d_{hkl} a I_{rel} jednoznačně určuje krystalickou látku.

Ve vícefázovém vzorku, obsahujícím více krystalických látek, poskytuje každá z přítomných látek nezávislý difrakční záznam v polohách maxim, přičemž intenzity jsou závislé na poměrném obsahu látky ve směsi [51].

4.3 Materiály vhodné pro alkalickou aktivaci

Pro alkalickou aktivaci se používají křemičité nebo častěji hlinitokřemičité materiály, které se vyznačují latentně hydraulickými vlastnostmi. Do této skupiny patří materiály přírodní nebo syntetického původu. Celou řadu přírodních práškových materiálů a vedlejších průmyslových produktů bohatých na SiO_2 a Al_2O_3 lze aktivovat vhodným alkalickým aktivátorem. Výsledkem je hydraulický systém, který po smíchání s určitým množstvím vody tuhne. Mezi alkalicky aktivované materiály samotné nebo jejich kombinace mohou patřit např.[52]:

- kaolinitický jíl,
- metakaolin,
- popílek,
- granulovaná vysokopecní struska,
- směs popílku a granulované vysokopecní strusky,
- směs popílku a metakaolinu,
- směs strusky a metakaolinu,
- směs strusky a červeného kalu,
- mikrosilika,
- ocelářské strusky.

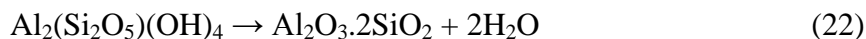


Obr. 22 Suroviny vhodné pro přípravu geopolymérů [53]

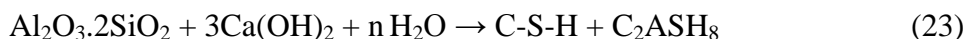
Široké spektrum hydraulických materiálů poskytuje různé hydratační produkty. U portlandského cementu jsou to C-S-H fáze a Ca(OH)_2 , u strusek zejména C-S-H fáze a u popílku nebo metakaolinitu geopolymerní produkty. Hydratační reakce neprobíhají ve skutečnosti pouze podle uvedených teoretických schémat, ale díky variabilitě složení surovin, jsou výslednou kombinací několika různých typů. Obrázek 22 znázorňuje závislost množství a druhu hydratačních produktů a potřebného aktivátoru na typu suroviny [53].

4.3.1 Metakaolin

Metakaolin vzniká kalcinací kaolinu při teplotě $560\text{--}580^\circ\text{C}$. Metakaolin zahříváný na teplotu $600\text{--}900^\circ\text{C}$ vykazuje zvýšenou pucolánovou aktivitu [54].



Pokud je metakaolinit zahříván nad teplotu vyšší než 900°C, krystalizuje mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3$ nebo spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) a amorfní SiO_2 a reaktivita metakaolinitu klesá. Reakcí metakaolinitu s hydroxidem vápenatým vznikají C-S-H fáze a gehlenithydrát [18].



Kyselý charakter metakaolinu se uplatňuje při neutralizaci portlanditu, snižuje riziko alkalické destrukce ztvrdlých betonů a tvorbu výkvětů. Rozměr částic metakaolinu umožňuje vyplňovat prostor mezi hrubšími zrny cementu (pojiva) a kameniva. Přídavek metakaolinu k strusce zvyšuje obsah hlinité složky [18].

Metakaolin je dobrým zdrojem Al_2O_3 a SiO_2 , a je vysoce reaktivní s alkalickými aktivátory. Proto jej lze použít v pochopení k základům geopolymizace. Metakaolin je vysoce reaktivní v alkalickém prostředí. Prezentované výsledky jasně prokázaly, jak vlastnosti geopolymérů mohou být ovlivněny malou změnou v obsahu Si a Al pro reakci.

V závislosti na složení a především reaktivitě surovin, množství Si a Al jsou pro geopolymerní tvorbu velmi rozdílné. Proto, důkladné porozumění reaktivitě surovin v alkalickém prostředí je důležité při rozhodování surovinové skladby v syntéze geopolymérů. Množství Al pro geopolymerní reakci během syntézy má dominantní vliv na tuhnutí, tudíž, zvýšený poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ vede k pomalejšímu tuhnutí. Zvýšený molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmezí 3.4-3.8 je z velké části odpovědný za vysokou pevnost v pozdních etapách. Zvýšením Al (nízký $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) vede u vzorků k nízkým pevnostem s mikrostrukturou se zvýšeným množstvím zrn Na-Al-Si-O [78].

4.3.2 Mikrosilika

Mikrosilika neboli křemičité úlety jsou odpadní produkty při výrobě feroslitin nebo elementárního křemíku. Mikrosilika vzniká z vypuštěného plynu SiO :



Jde o částice amorfního oxidu křemičitého o rozměrech menších než 1 μm . Vysoký měrný povrch ($15\text{-}25\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) tohoto materiálu způsobuje vysokou reaktivitu tohoto materiálu.

Pokud je mikrosilika přidána do čerstvé betonové směsi, reaguje s hydroxidem vápenatým a vzniká C-S-H fáze. Jemné mikročástice mikrosiliky zaplňují prostor mezi hrubšími zrny cementu, což umožní snížit vodní součinitel a současně se zvýší pevnosti cementu. Mikrosilika se stává nepostradatelnou složkou vysoce hodnotných a vysokopevnostních betonů, kde způsobuje dispergování částic a zlepšuje reologii materiálů [55, 54].

4.3.3 Červený kal

Červený kal a vysokopecní struska jsou dva hlavní odpadní produkty v metalurgickém průmyslu. Roční světová produkce červeného kalu je přibližně 90 mil. tun. Červený kal je meziproduktem z výroby oxidu hlinitého Bayerovým procesem.

Na každou tunu hliníku se vyprodukuje 1-1,5 tuny červeného kalu jako odpadu. Odhadem je to okolo 90 mil. tun červeného kalu ve světě. Základní chemické složení červeného kalu je: 20-65% Fe_2O_3 , 10-27% Al_2O_3 , 5-25% TiO_2 , 4-20% SiO_2 a 2-8% Na_2O .

Mineralogické složení je následující: hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethit (FeOOH), anatas TiO_2 , rutil TiO_2 . Tyto hodnoty jsou závislé na chemickém a mineralogickém složení bauxitu a technologii jeho zpracování [56].

4.3.4 Strusky

Strusce z výroby surového železa, tzv. vysokopecní strusce, je věnována pozornost v samostatných kapitolách. Existují ovšem další strusky a to např. ocelářské strusky a strusky z výroby neželezných kovů.

Ocelářská struska je produktem v ocelářských pecích nebo v pánvích – pánvová ocelářská struska. V ocelářských struskách se vyskytují minerály: olivín, merwinít, C_3S , C_2S , C_2F , gehlenit, C_4AF , cristobalit, CaO , MgO a další. Limitním faktorem pro využití ocelářských strusek je jejich objemová stálost, pokud struska obsahuje větší množství volného CaO a MgO . Jiným důvodem objemové nestability a tedy rozpadavosti strusek je minerál C_2S , který může být přítomen za normální teploty v hydraulicky inertní modifikaci γ , pokud struska zchladla pozvolna. V rychle zchlazené strusce je většinou zastoupena β modifikace. U pomalu chladnoucí strusky je transformace $\beta \rightarrow \gamma$ spojena s výraznou změnou objemu, tedy rozpadáním. Ve struskách je přítomný P_2O_5 , který β formu stabilizuje. V ČR se pecní ocelářská struska běžně granulometricky upravuje a prodává jako umělé těžké kamenivo. Pokud dojde u strusky k tzv. atomizaci, její frakce jsou upraveny na velikost 0,07-4 mm, vykazuje struska vysokou pevnost a tvrdost. Potom nachází své uplatnění jako plnivo do stavební keramiky aj.[19].

Strusky z výroby neželezných kovů mohou také vykazovat latentní hydraulicitu. Ta byla prokázána u strusky z výroby niklu, mědi, olova a zinku. Problematické je jejich použití z hlediska ochrany životního prostředí, protože obsahují vyšší množství těžkých kovů. Strusky obsahují zejména SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO a CaO . Ze strusek z výroby olova byla např. připravena tělesa s pevností až 80 MPa [19].

4.4 Alkalické aktivátory

Anorganická pojiva převážně na bázi anorganických polymerů, tvoří specifickou část anorganické chemie a svým použitím zasahují do řady oborů. Ačkoli se nejedná o organické sloučeniny makromolekulární povahy, některými svými vlastnostmi a svým chováním v kompozitech se jim více či méně blíží [57].

Gluchovsky (1980) klasifikoval 6 skupin alkalických aktivátorů podle chemického složení, které jsou schopny s latentně hydraulickými látkami tvořit pojivové systémy [18]:

- hydroxidy: MOH ,
- soli slabých kyselin: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF aj.,
- křemičitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$,
- hlinitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$,
- hlinitokřemičitany: $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6) \text{SiO}_2$,
- soli silných kyselin: M_2SO_4 .

Základním a nejběžnějším aktivátorem latentní hydraulicity je Ca(OH)_2 . V případě, že hydroxid vápenatý je schopen hydraulicitu určité látky aktivovat, je považována za pucolán. Existuje ale celá řada aktivátorů, které jsou účinnější než Ca(OH)_2 . Jedním z nejvíce používaných alkalických aktivátorů je vodní sklo ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [19].

Roztoky alkalických křemičitanů známé pod názvem vodní sklo patří svým charakterem jak mezi základní anorganické chemikálie (sodné vodní sklo, draselné vodní sklo) tak i mezi chemické speciality. Výroba křemičitanu sodného přesahuje v Evropě 1 mil. tun. Mezi základní parametry alkalických silikátů udávaných výrobcí patří: obsah pevných

látek (sušina), obsah oxidu křemičitého a oxidu alkalického kovu, poměr (modul) mezi oxidy buď molární nebo hmotnostní, hustota a dynamická viskozita [58].

Základní surovinou pro produkty na bázi syntetických silikátů je křemenný písek, který je základním výchozím materiálem pro suché i mokré cesty. Nejvíce vyráběným produktem, popřípadě poloproduktem pro další zpracování, jsou alkalické křemičitany v pevné i kapalné formě a je třeba rozlišovat podle [58]:

- roztoky vodního skla, dodávané jako rozpuštěné vodní sklo a zahuštěné vodní sklo,
- pevný křemičitan sodný (PKS).

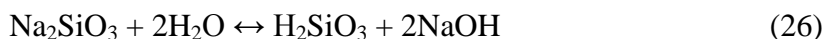
4.4.1 Vodní sklo

Vodní sklo je nejčastěji používaným alkalickým aktivátorem. Patří k nehydraulickým pojivům tvrdnoucím za normální teploty. Je to koloidní roztok alkalických křemičitanů, vznikající rozpouštěním alkalickokřemičitého skla, nejčastěji sodného, ve vodě upravené roztokem hydroxidu sodného na požadovaný silikátový modul (M_S) [20].

$$M_S = \frac{n_{SiO_2}}{n_{Na_2O}} = \frac{\left(\frac{m}{M}\right)_S}{\left(\frac{m}{M}\right)_N} = \frac{m_S \cdot M_N}{m_N \cdot M_S} \quad (25)$$

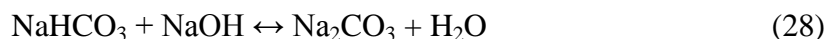
Molární poměr (tzv. silikátový modul) $M_S = n_{SiO_2} / n_{Na_2O}$, u taveného vodního skla se pohybuje v rozmezí 3,2 až 3,3. Obsah vody je 40-60 hm.%. Pro alkalickou aktivaci strusek se doporučuje dávkovat vodní sklo se silikátovým modulem 1,3-2,0. Vodné roztoky s nižším silikátovým modulem jsou méně stálé [1,36,58].

Ve vodních sklech reagujících silně alkalicky existuje hydrolytická rovnováha



Takto vzniklá kyselina má sklon ke kondenzaci, resp. polykondenzaci, avšak při určitém pH zůstává vzniklá kyselina jako sol. Ke stabilizaci se mohou přidávat ochranné koloidy. Proto již ve vodním skle existují vysokomolekulární kyseliny křemičité o rozličném kondenzačním stupni [4].

Vylučováním kyseliny křemičité ze solu ve formě gelu nastává tvrdnutí vodního skla, které je vyvoláno zejména snížením hodnoty pH, např. již vzdušným CO_2 [4].



Ustavení nové rovnováhy způsobuje vylučování další kyseliny křemičité, která je dále silně kondenzována, až takto vzniknou vysokomolekulární kyseliny metakřemičité. Vytvoří se zmíněný gel, a tím nastane zpevnění za vzniku velmi rozvětvených kyselin polykřemičitých.

Nejvhodnější teploty pro tvrdnutí vodního skla leží mezi 15 a 25°C, nad touto teplotou se tvrdnutí velmi urychluje, pod touto teplotou zpomaluje, a při teplotách pod 10°C zastavuje [4].

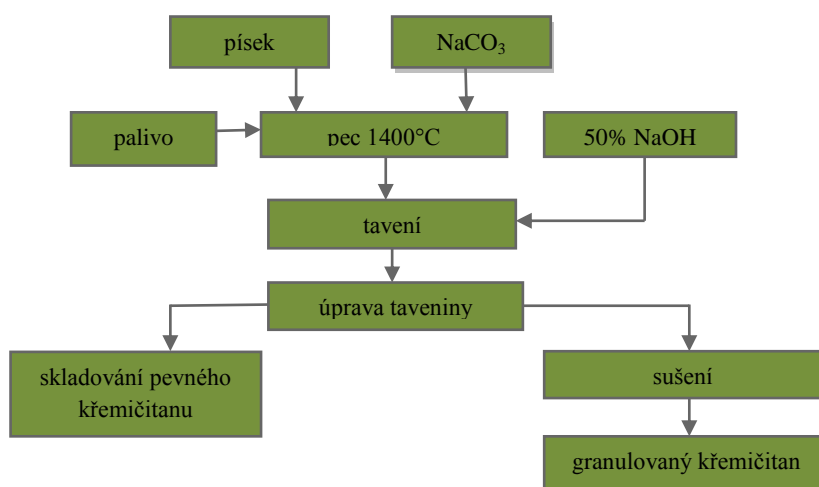
Podle potřeby se vodní sklo upravuje NaOH, tím se změní hodnota M_s . Zároveň NaOH působí jako plastifikátor. Aktivní složkou vodního skla je Na_2O , čím vyšší je obsah, tím je tuhnutí rychlejší. Jeho množství, které je vnášeno do hydratované směsi, se vyjadřuje tzv. dávkou Na_2O , což je jeho množství v hm.% vůči suchým aktivovaným složkám [4].

- **rozpuštěné vodní sklo** se získává z granulí v autoklávu, do něž se za míchání po uzavření zavádí vodní pára pod tlakem (1,47 MPa), takže se dosahuje teploty kolem 160 °C i více. Tlak, teplota a doba autoklávování se řídí velikostí granulí a rozměry autoklávu [4].
- **zahuštěné vodní sklo** se vyrábí přidávkou sodného louhu k rozpuštěnému vodnímu sklu, čímž dojde ke snížení hodnoty molárního poměru $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ na předepsanou úroveň. Tím se zvýší jeho stabilita ke gelaci. Zahušťování se provádí při podtlaku 13,3 kPa ve vakuové ocelové odparce, která je napojena na vývěvu. Hustota se v průběhu zahušťování kontroluje a podle potřeby upravuje [4].

Tekuté sklo se dodává jako rozpuštěné vodní sklo a zahuštěné vodní sklo. Přechod mezi pevným sklem a jeho vodným roztokem je tzv. hydratované vodní sklo [1].

4.4.2 Pevný křemičitan sodný (PKS)

Pevný křemičitan sodný se vyrábí tavením sklářského písku se sodou (obr. 23). Za teploty 1300 až 1400 °C proběhne ve sklářské peci reakce, kterou lze schematicky uvést takto [4]:



Obr. 23 Schéma přípravy křemičitanu sodného [18]

Ze vzniklé taveniny se získají chlazením vodou granule pevného křemičitanu sodného, jejichž hustota činí asi 2470 kg.m⁻³. Hlavními složkami jsou SiO_2 a Na_2O , přičemž zbytek tvoří nečistoty, jako Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO aj.. Složení se obvykle udává molárním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ [4].

5 VLASTNOSTI A VÝHODY ALKALICKY AKTIVOVANÝCH PRODUKTŮ

Použitím odpadních surovin se šetří přírodní zdroje. Alkalicky aktivované látky jsou schopny úplně nebo částečně nahradit energeticky náročně vyráběné látky. Obyčejný cement, často nazývaný oficiálně jako portlandský, je látka svou výrobou silně znečišťující životní prostředí. Studie ukázaly, že se do ovzduší vypustí 1 tuna oxidu uhličitého při produkci 1 tuny cementu kdekoli na světě. Směsné cementy jsou anorganická pojiva, která vedle portlandského slínku obsahují různé množství přírodních aluminosilikátů (pucolánů) nebo častěji průmyslových odpadů [59].

5.1 Alkalické - geopolymerní - cementy a betony

Produkty alkalické aktivace se začínají aplikovat v mnoha směrech stavebního průmyslu. Zužitkují se především o druhotné suroviny (strusky, popílky, úlet, metakaolinit aj.) k výrobě kompozitních materiálů jako jsou betony, cementy a malty aj., často označované jako výrobě geopolymerních materiálů. Geopolymerní betony byly již od 60. let prezentovány pod názvem struskoalkalické betony a později univerzálněji jako alkalické cementy a betony [46].

Latentně hydraulické látky, které jsou používány pro výrobu geopolymerních materiálů, musí mít určité fyzikální a chemické vlastnosti. Reaktivitu základních materiálů ovlivňuje jejich měrný povrch (jemnost mletí) a u metakaolinitu je to např. teplota výpalu. Dále je nutno dodržovat vhodný molární poměr $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, k dodržení poměru se přidávají různé korekční přísady, např. vodní sklo, mikrosilika, aj.. U geopolymerních cementů je doporučeno dodržovat obsah Na_2O v rozmezí 3-7% na hmotnost pevných složek. [46].

Alkalicky aktivované aluminosilikáty se vlastnostmi v některých ohledech podobají keramice, ale na rozdíl od ní vznikají již za normální teploty, kdy se při vysokém pH rozrušuje amorfni struktura základní aluminosilikátové složky za vzniku nových rentgenamorfni fází, které až po zahřívání nebo delší době i za nezvýšené teploty mohou přecházet v krystalické struktury [46].

Alkalické malty a betony obsahující hydráty zeolitického charakteru se vyznačují hutnou strukturou, vysokými počátečními i dlouhodobými pevnostmi, nízkým smrštěním, vysokou odolností vůči chemické korozi a mrazuvzdorností [20].

Geopolymery jako cementické materiály mají slibnou budoucnost v stavebním průmyslu. V závislosti na použité surovině a podmínkách přípravy je možno připravit geopolymery se širokou variabilitou vlastností. Geopolymerní cementy obecně prokazují rychlý nárůst pevností. Za pokojové teploty lze již do 4 hodin dosáhnout pevnosti v tlaku přibližně 20 MPa a 28-denní pevnosti v tlaku leží v rozmezí 70 – 100 MPa. Materiály rovněž vykazují malé smrštění a dobrou odolnost proti náhlé změně teplot. Při ohřevu na teploty kolem 150°C ztrácí geopolymerní cement vázanou vodu, při dosažení cca 900°C se transformuje na nefelín a taví přibližně při 1300°C. Navzdory svému alkalickému složení, geopolymerní cementy obecně nepodléhají alkalické agregační reakci, neboť ionty alkalických kovů jsou ve struktuře těchto materiálů pevně vázané. Díky této výjimečné schopnosti vázat cizí ionty jsou geopolymerní cementy vhodné k dlouhodobému deponování toxického a nebezpečného odpadu. Geopolymerní cementy oproti portlandskému cementu nepodléhají rozpouštění kyselými roztoky a mohou být tudíž aplikovány v kyselých prostředích. Disponují výbornou korozní odolností [60,61,17].

Geopolymery mají chování obdobné zeolitům a živcovým minerálům. Imobilizují nebezpečné odpadní prvky do geopolymerních matric a představují pojivo. Nebezpečné prvky přítomné v odpadech ve směsi s geopolymerními sloučeninami jsou uzavřeny do trojrozměrné struktury geopolymerních matric. Optimální $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}$ modul (M je Na, K) je pro podmínky dlouhodobé stability navrhován v rozmezí 1,5 – 4,0 [45].

Geopolymery mají velice blízko k zeolitům nejen proto, že při malé změně tepelného zpracování na ně přecházejí, ale samy o sobě se vyznačují ionto-výměnnými vlastnostmi. Výroba těchto materiálů je ve srovnání s PC ekologicky podstatně příznivější i s ohledem na dostupnost druhotných surovin [46].

Geopolymerní pojiva jsou již úspěšně zavedena do průmyslu. Jejich přínosem je vznik syntetických minerálních produktů s vlastnostmi, jako je tvrdý povrch (4-7 Mohsovy stupnice), termální stabilita, vysoká hladkost povrchu, přesná formovatelnost. Takové produkty jsou použitelné pro výrobu forem, stavební materiál apod. Nová generace geopolymerních materiálů nachází použití např. při deponování toxických chemických a radioaktivních dopadů, k výrobě speciálních druhů betonů, nástrojů aj. [45].

5.1.1 Vlastnosti alkalických-geopolymerních materiálů na bázi granulované vysokopecní strusky

První práce o možnosti chemické aktivace některých aluminosilikátů sloučeninami alkalických kovů byly publikovány již v 50. letech. Cílem bylo vytvořit hutné bezcementové kompozity. Jako nejreaktivnější se ukázaly mleté granulované vysokopecní strusky. Podmínkou je amorfní stav strusky, která tak vykazuje latentně hydraulické vlastnosti, což znamená, že v přítomnosti vhodného aktivátoru (nejčastěji vodního skla) dochází k hydratačním reakcím a vzniku C-S-H fází. Při hydrataci se vlivem vysokého pH (nad 13) přetrhají vazby mezi hlinitanovými a křemičitanovými tetraedry aluminosilikátů. Kromě C-S-H fází se v hydratovaném systému vyskytují fáze, které se svými vlastnostmi a uspořádáním podobají zeolitům [19,20].

Dalším důležitým vstupním parametrem je u strusek granulometrie a chemické složení. Výsledkem hydratační reakce dochází k tunutí a tvrdnutí materiálů. Proces alkalické aktivace granulované vysokopecní strusky znamená vznik nových hydraulických pojiv. [35,36]. Ukázalo se, že podle druhu a poměru reagujících komponent lze připravit malty či betony vykazující velmi vysoké pevnosti [20].

Takto připravenými a nejběžnějšími používanými materiály jsou struskoalkalické betony (SAB), dnes nazývané alkalické cementy a betony. Jsou to bezslínkové hydraulické maltoviny tvrdnoucí ve vodě i na vzduchu, připravené z jemně mleté GVS aktivované hydroxidem, příp. uhličitanem sodným, nejlépe vodním sklem [61].

Struskoalkalické cementy patří do skupiny geopolymerních materiálů. Lze je připravit z jemně rozemleté strusky ($310 \text{ až } 350 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) a vodního skla, i když v tomto případě jsou ve vzniklém pojivu kromě alkalických aluminosilikátů přítomny i silikáty vápenaté. Na struskoalkalické bázi je možné připravit i vysokopecnostní beton [3].

Faktory modifikujícími vlastnosti alkalicky aktivovaných strusko – popílkových hmot jsou např. jemnost mletí (granulometrie), typ, složení a dávka alkalického aktivátoru, roztokový součinitel při mísení směsí, teplota, doba a režim tunutí [34].

Dále je možno latentně hydraulické materiály kombinovat a nacházet tak optimální složení, fyzikální vlastnosti a parametry odpovídající běžně vyráběným cementům, především pevnosti v tlaku. Je možné připravit materiály ze směsi granulované vysokopecní strusky a

elektrárenského popílku, které byly aktivovány sodným sklem dávkou 3,1 hm.% Na_2O se silikátovým modulem $M_s=2$, kde pevnost v tlaku po 90 dnech dosahovala 114 MPa [61].

Struska je také vhodným zdrojem pro přípravu lehčených materiálů. Základní surovinou pro aplikaci byla granulovaná vysokopecní struska a pro vylehčování směsi byl použit hliníkový prášek. K alkalické aktivaci bylo použito vodní sklo s $M_s=2$. U těchto vzorků byly dosaženy pevnosti až 5 MPa při objemové hmotnosti 860 kg.m^{-3} . Jako optimální dávka se jeví 4,5 hm.% Na_2O . Tyto vzorky byly připraveny bez energeticky náročného procesu autoklávování oproti běžně připravovaným lehčeným materiálům typu pórobeton [62].

Druh a skupenství alkalického aktivátoru ovlivňuje přípravu směsí, tzn. přípravu, průběh hydratace a výsledné parametry. Většina latentně hydraulických látek je aktivována $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který vzniká ve směsi, pokud jednou z hlavních složek je PC, struska nebo nejběžněji používaným vodním sklem. Kromě vodního skla to mohou být aktivátory v pevném stavu a to např. Na_2SiO_3 , NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , aj.

Použitím pevného alkalického aktivátoru jsou dosaženy srovnatelné výsledky, někdy dokonce příznivější, než při použití kapalného alkalického aktivátoru. V práci [63] se připravovaly hmoty na bázi granulované vysokopecní strusky a elektrárenského popílku s pevným a kapalným Na_2SiO_3 . Výsledky experimentů byly následující: po 2 dnech přesáhly PTL přes 30 MPa, 60 MPa za 7 dní hydratace, po 56 dnech dosáhly pevnosti v tlaku 111 MPa.

Autorka [27] uvádí výsledky použití pevného draselného vodního skla, kterým je aktivována granulovaná vysokopecní struska. Po 7 dnech hydratace nebylo možno určit pevnostní charakteristiky z důvodu elastického chování směsi. Použitím KOH a draselného vodního skla byla nejvyšší naměřená PTL vzorků 25 MPa.

Přídavek popílku ke GVS vnáší do směsi Al_2O_3 . Tím se kromě C-S-H fází vytvoří předpoklad pro vznik geopolymerních fází, které dávají výrobku nové vlastnosti: lepší odolnost proti korozi, vyšší odolnost proti působení teploty. Je však důležité připravit vzorky s optimálním poměrem GVS a EP, protože popílek ve vyšším množství může i pevnosti v tlaku snižovat [19].

Odolnost proti korozi je další sledovanou vlastností. Vzorky jsou vystavovány různým korozním mediím, kde se sleduje pevnost v tlaku v závislosti na době pobytu v lázni. Nejčastěji jsou vzorky vystaveny působením destilované vody, HCl , H_2SO_4 , Na_2SO_4 v různých koncentracích. Opět je důležitý poměr složek ve směsi. Pokud je vzorek připraven pouze z 100% GVS dochází k poklesu pevnosti, pakliže vzorek je připraven se směsí GVS a popílku, pak se pevnost v tlaku odvíjí podle hm.% EP ve směsi [19].

V souvislosti s uvažovaným využitím geopolymérů ve stavebnictví se objevují zajímavé studie věnované možnosti výroby metakaolinu z kaolinu a lupku či z jiných méně kvalitních keramických surovin (metakaolin vzniká jako amorfni produkt při ohřevu kaolinu na teplotu 650 až 800°C). Pucolánová aktivita metakaolinu je mimořádně vysoká, a proto se pro přípravu geopolymérů jeví jako mimořádně vhodný [2].

Granulovaná vysokopecní struska ve směsích s tepelně upraveným kaolinitickým jílem a krystalickou struskou představuje alternativní typ geopolymerního kopmозitu. Směs byla aktivována vodním sklem upravený na $M_s=1,35$ s 5 hm.% dávkou Na_2O . Pevnosti v tlaku u takto připravených materiálů dosáhly po 28 dnech hydratace 60 MPa. Tyto hmoty dobře odolávají roztoku Na_2SO_4 , hůře pak HCl [64].

V posledních letech se vyskytují práce navrhující vícekomponentní směsi pro přípravu malt či betonů. Vysokopevní struska je oblíbenou příměsí pro svůj kyselější charakter ve srovnání s PC. Další významnou komponentou může být popílek, který nahrazuje část pojiva i část drobného kameniva. Působí i jako účinné mikrokamenivo, které vylepší granulometrii směsi. Umožní snížení vodního součinitele a tím dosažení vyšších pevností [61].

Existují také geopolymerní materiály, které obsahují kromě GVS a EP také červený kal. Ten vnáší do systému oxid železa, který barevně zabarvuje výsledný geopolymerní materiál. Tuhnutím a tvrdnutím tohoto systému vznikají A-S-H a C-S-H fáze [65].

Nový druh cementové materiálu na bázi strusky a červeného kalu s ozn. ASCR studovali autoři. Směs obsahovala 30 hm.% červeného kalu ($380 \text{ m}^2/\text{kg}$) a 70 hm.% GVS ($355 \text{ m}^2/\text{kg}$), kterou aktivovali vodním sklem o $M_s = 2,1$. Tento cementitický materiál porovnávali se standardním PC. PTL ASCR cementu po 3 dnech byla 28,1 MPa, po 7 dnech 36,5 MPa, po 28 dnech 56 MPa a po 90 dnech 65 MPa. ASRC cement měl dobrou odolnost proti různým chemickým atakům a prokázal dobrou odolnost u zkoušky mrazuvzdornosti. Ztuhlé ASRC směsi měly nižší celkovou pórovitost v porovnání s PC. Hustší mikrostruktura a lepší struktura pórů jsou fyzikální důvody, které přispívají k vysokým pevnostem a zvyšují chemickou odolnost cementu [79].

5.1.2 Vlastnosti alkalických-geopolymerních materiálů na bázi elektrárenského popílku

Popílký díky svým vlastnostem jsou vhodnou surovinou pro geopolymerní materiály. Použití popílku v geopolymerech vzbuzuje stálý zájem autorů: (Bakharev 2005, 2006; Bankowskiet (2004); Fernandez Jiménez a kol., (2004, 2005, 2006); Goretta a kol., (2004);, Lee a van Deventer, (2002, 2004); Li a kol. (2006); Palomo a kol. (1999); Swanepoel a Strydom (2002); van Jaarsveld Deventer a kol. (1997, 1998, 2002, 2003, 2007); Wang, Xu a kol. (2006); Baomin a Li-Jiu (2005); Kumar, (2007) [80] u nás Brandštetr a Škvára.

Z mnoha pucolánových látek nemohou vznikat CSH fáze, protože mají nízký obsah CaO a nebo jej neobsahují vůbec. Takovéto produkty se svou strukturou podobají zeolitickým minerálům. Zeolity jsou hydratované aluminosilikáty alkalických kovů a alkalických zemin. Např. v betonech na bázi p-slínku se nevyskytují vůbec, a v kombinaci s granulovanou vysokopevní struskou, je jejich tvorba omezena v důsledku nízkého obsahu Al_2O_3 . Tento problém řeší suroviny obsahující vyšší množství Al_2O_3 , jako je např. elektrárenský popílek, metakaolinit [19].

Využití popílku pro přípravu cementů a betonů jsou aktuálním tématem mnoha výzkumů. Popílký vykazují nejen cementační vlastnosti, ale v přítomnosti alkalické složky poskytují tyto kompozity velmi dobré užité vlastnosti i bez přítomnosti p-slínku. Relativně vysoký obsah reaktivní amorfni aluminosilikátové složky vede ke vzniku C(N,K)S(A)H gelů, které se chovají jako zeolitické prekurzory a vykazují ionto-výměnné vlastnosti [66].

Vlastnosti materiálů na bázi alkalicky aktivovaných popílků jsou závislé na způsobu přípravy, zejména na koncentraci alkalických aktivátorů, teplotních a vlhkostních podmínkách. Alkalickou aktivací popílků lze připravit geopolymerní materiály, které mají stejné nebo vyšší pevnosti než materiály z PC [29].

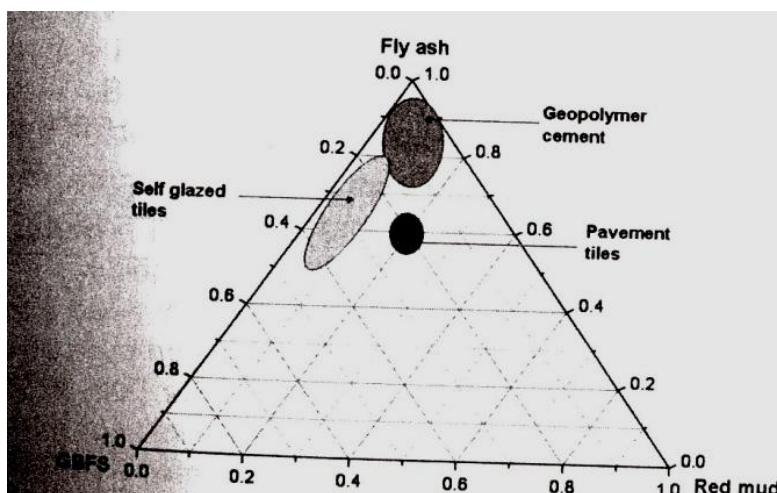
Struskoalkalické kompozity s popílký v tlakových pevnostech až o 100 % převyšují obdobné hmoty cemento-popílkové. Přítomnost popílku s jeho účastí na hydratačních reakcích způsobuje vázání části alkalického aktivátoru do nerozpustných fází, a tím snižování pH matrice tvrdnoucích materiálů. Další změny mikrostruktury matrice alkalicky

aktivovaných strusko – popílkových hmot lze docílit úpravou granulometrie popílku, tj. jeho jemným mletím [67].

Granulometrie popílku ovlivňuje jeho reaktivitu. Nízká reaktivita popílku má nepříznivý vliv na pevnosti výsledného geopolymerního materiálu. Reaktivita popílku závisí na obsahu skelné fáze, která se účastní geopolymerní reakce. Existují různé metody pro jeho zvýšení, např.: chemická aktivace (alkalická aktivace), mechanická aktivace aj.. Mechanická aktivace popílku zahrnuje dva způsoby a to: a) vzduchové třídění a separace jemných částic b) mechanická aktivace třením nebo vibrováním v mlýnu [65].

Autoři [81] studovali vlastnosti malty s křemičitým úletem (SF) a aktivovaným popílkem. Výsledky pevností v tlaku vzorků s EP a SF jsou vyšší než srovnávací vzorky malty po 7 a dalších dnech. PTL se zvyšuje s množstvím doplňkové látky a to v množství 10 hm.% a 20 hm.% SF. Po 90 dnech tuhnutí PTL u vzorků s EP a 10% SF dosáhly 73,3 MPa a 79,6 MPa, zatímco vzorky s 20 hm.% SF dosáhly maximálně 64,4 MPa. Velikost pórů ovlivňuje propustnosti a distribuci pórů, které mají vliv na charakter malt. Na základě této studie jsou aktivované popílkové vhodné jako přísada pro výrobu malt, které vyžadují vysokou rezistenci v raných fázích hydratace. Přidáním EP do malt se sníží pórovitost, což zvýší mechanickou odolnost a vzniká tak kompaktní hmota.

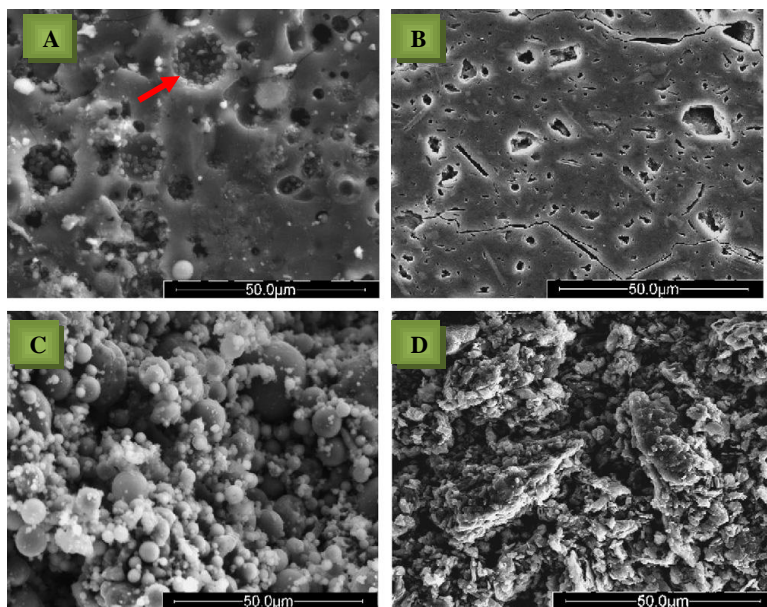
Dalšími zajímavými geopolymerními produkty jsou samozeskelňovací geopolymerní materiály. Samozeskelňovací dlaždice obsahují >90% popílku. Mechanické vlastnosti takových dlaždic, např. rozměrové tolerance, rovinnost povrchu, kvalita, tvrdost, atd. jsou v souladu s EN specifikací pro obklad. Použití popílku při nízké teplotě zpracování (<150°C) je velmi atraktivní z ekonomického hlediska. Zpracování dlaždic je založeno na synergickém využití popílku, strusky a červeného kalu. PTL dlaždic v rozmezí 15-20 MPa a jiné mechanické vlastnosti spolu s teplotou zpracování jsou atraktivní pro větší aplikační rozsah. Obrázek 24 znázorňuje oblast složení jednotlivých systémů [80].



Obr. 24 Složení geopolymerního cementu, tvárnic a dlažební prvky [80]

Na obrázku 25 jsou zobrazeny mikrofotografie ze SEM analýzy geopolymerních vzorků na bázi metakaolinu a popílků. Mikrostruktura metakaolinu na (obr. 25, foto B) je homogenní, obsahující málo stop nezreagovaného vstupního materiálu. V kontrastu s mikrostrukturou vzorku popílku (obr. 25, foto A) lze pozorovat, že obsahuje velké množství nezreagovaného materiálu. Přes velké rozdíly ve fyzikálním chování těchto dvou materiálů se zdá, že pojivové fáze zodpovídají za mechanickou pevnost. Mikrostruktura a změna

metakaolinu a popílku jsou závislé na množství rozpustného SiO_2 v aktivačních roztocích. [82].



Obr. 25 SEM analýza: (A) EP a (B) metakaolinit aktivovaný vodním sklem $\text{Ms}=2$; (C) EP a (D) metakaolinit aktivovaný NaOH [82]

Obrázek 25 (foto C a D) ukazují vzhled geopolymerních vzorků syntetizovaných s malou koncentrací rozpustného SiO_2 v aktivačním roztoku. Vlastní rozdíly ve vlastnostech a rozpouštění popílku má za následek geopolymery, které vykazují diametrálně odlišné vlastnosti, jak v molekulární struktuře, tak v mikrostruktuře [82].

6 POSOUZENÍ VLIVU MECHANICKÉ AKTIVACE NA LATENTNĚ HYDRAULICKÉ LÁTKY

Mechanickou aktivaci latentně hydraulických látek lze chápat jako přímý zásah do granulometrické skladby materiálu za účelem zvýšení měrného povrchu takto upravovaných látek. Cílem mechanické aktivace je zvýšení reaktivnosti latentně hydraulických látek s ostatními komponenty. Pro mechanickou aktivaci se používají zařízení, kterými účelně získáváme materiály reaktivnější a energeticky bohatší. Většina surovin používaných do alkalicky aktivovaných materiálů je v práškové formě s uvedeným měrným povrchem. Nejběžněji využívané druhotné materiály alkalické aktivace jsou granulované vysokopecní strusky a elektrárenské popílký, které se přidávají také do portlandských cementů [83].

Znalosti a zkušenosti získané o produkci cementů ukazovaly, že různé složení cementu má vliv na tuhnutí, chování, stabilitu, na pevnosti v tlaku a ohybu betonu a že mohou být pozměněny mletím. Tuhnutí betonu připraveného z cementu je proces několika kroků: hydrolýza bezvodých fází, nukleace a růst zrn CSH fází a difúze vody přes vrstvu hydratačních produktů. V případě prvního kroku tuhnutí, hydraulické vlastnosti alitu a belitu jsou skutečně významné. Rozsah hydratace byl hodnocen na základě uvolnění tepla a na základě chemického složení po 7 a 28 dnech hydratace [84].

Mletí přináší významné zrychlení hydratace cementu. Efekt krátkodobého mletí PC ve vibračním mlýnu má vliv na čas tuhnutí betonu. Pevnosti v tlaku po 1 dni tuhnutí se zvýšily z 3.92 MPa na 16.67 MPa, pozdější pevnosti po 28 dnech vzrostly z 39.23 MPa na 58.84 MPa. Mechanická aktivace latentně hydraulických látek nebo aktivních materiálů jako silika, apod., hrají důležitou roli při produkci vysokých pevností stavebních materiálů. Jejich mechanická aktivace zrychluje vznik CSH fází [86, 87].

Rozsah aplikací zkušebních mlecích zařízení může být přibližně rozdělen na tři hlavní větve: hrubé mletí, jemné mletí a mechanická aktivace. Hrubé mletí je nejběžněji aplikované mletí. Na rozdíl od hrubého mletí sleduje mechanická aktivace ne velikost částic, ale změny struktury. Mechanická energie ovlivňuje reaktivitu, velikost, stupeň strukturního rozrušení atd. Jemné mletí je případem mezi hrubým mletím a mechanickou aktivací. Podobně jako hrubé mletí je určeno pro pokles velikost částic [84].

Experimentální studie mechanické aktivace ukázaly, že větší částice jsou podrobeny dosti intenzivnímu namáhání na tlak, zatímco menší částice podstoupí jenom plastickou deformaci. Zrna vstupního materiálu ve většině mlecích zařízení podléhají destrukci a aktivaci, které jsou způsobeny namáháním mezi částicovými kontakty. Drcení malých částí je poněkud energeticky náročnější pokud má materiál vysoké pevnosti. Na druhé straně mechanické dopady mletí jsou limitovány intenzitou. Ukazatele limitující drcení jsou např. konstrukce mlýnu a způsob jeho použití [85].

6.1 Vliv mechanické aktivace na granulovanou vysokopecní strusku

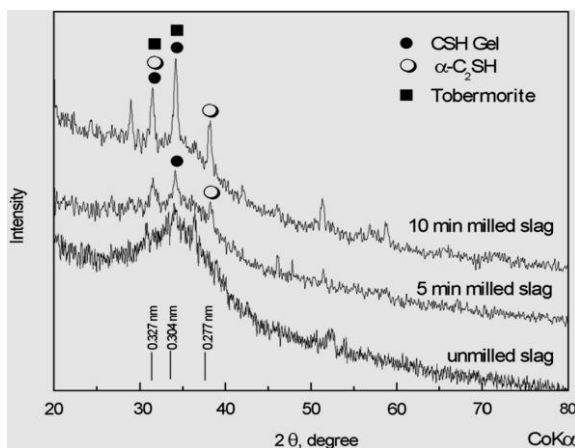
Používání granulované vysokopecní strusky jako cementové náhrady např. do betonu a jiných stavebních materiálů se v praxi používá z technologického, ekonomického a environmentálního důvodu. Na celém světě přitahuje stále větší pozornost využívání velkého množství strusky do cementu. Nahrazení cementového slínku granulovanou vysokopecní struskou obvykle vede k nižším počátečním pevnostem. Jedna z možností jak zvýšit reaktivitu je metoda jemného mletí, resp. mechanická aktivace strusek. Jemné mletí vede k vytváření většího povrchu zatímco mechanická aktivace kombinuje rozbíjení částic,

objemové a povrchové fyzikálně-chemické změny, vznik dislokací aj.. Zvýšená reaktivita zvyšuje tuhnutí a pevnosti výsledného cementu (betonu). Existuje mnoho zařízení, která jsou zkoušena za účelem zvýšení reaktivity vstupních složek, a to nejenom cementu, ale i slínku, strusky a jiných materiálů [84].

Mnozí autoři hledají souvislosti alkalicky aktivovaných vzorků s mechanickou pevností. Zjistili, že ne vždy s jemností rostou pevnosti. Kde byla hodnota měrného povrchu 5300-6700 cm²/g, pevnost se u vzorků již nezvyšovala. Talling a Brandštetr [52] se domnívají, že optimální pevnosti se dosáhnou při měrném povrchu strusky asi 4000 cm²/g. Wang a kol. stanovili optimální jemnost závisující na typu strusky v rozmezí od 4000-5500 cm²/g. Brough a Atkinson studovali alkalicky aktivované směsi strusky, kde se PTL zvýšila od 65 do 100 MPa v rozmezí 3320-5500 cm²/g. Vysokopeční strusky s vyšší jemností jsou více reaktivní, ale zároveň spotřebují více vody k hydrataci, což vede k vyšší pórovitosti a nižší pevnosti výsledného materiálu.

Mletí a mechanická aktivace jsou obecně spojovány s velkou energetickou spotřebou. Sekulic a kol. [47] studovali mechanické aktivace PC v různých typech mlýnů jako laboratorní kulový mlýn, vibrační mlýn, a vibrační mlýn s kroužky aj.. Např. kulové mlýny jsou vysoce efektivní zařízení mechanické aktivace pro rychlé drcení pevných materiálů až do mikrometrických velikostí částic. Vývoj pevnosti a mikrostruktury směsí závisí na tom zda jsou složky směsného cementu mechanicky aktivovány [46,86].

Autoři [84] sledovali závislost doby mletí na vzniku a intenzitě zastoupení produktů v hydratačních fázích. Obrázek 26 ukazuje XRD vzorků nemletých granulovaných strusek a přemletých strusek (5 a 10 min) po 28 dnech hydratace. V hydratovaném vzorku s neaktivovanou struskou je výsledkem amorfni struktura. Přítomnost C-S-H fází se běžně vytváří během hydratace vápeno-silikátových fází C₃S a C₂S. Kromě C-S-H fází byl zaznamenán vznik α-C₂SH v hydratačním produktu mechanicky aktivované strusky.



Obr. 26 XRD vzorků nemleté GVS a přemleté GVS po 28 denní hydrataci [84]

Autoři [87] se zabývali rozvojem pevností u struskoportlandského cementu prostřednictvím jemného mletí a mechanické aktivace cementových složek slínku a strusky. Distribuce velikosti částic v cementu s poměrně nízkou hydraulicitou GVS je kompenzována zvýšenou reaktivitou slínku v důsledku jeho zvýšené jemnosti. Současně platí, že zvýšením velikostí povrchu strusky se zvýší pevnosti v tlaku víc než u slínku.

Autoři [46] zkoumali tři stupně mechanické úpravy vstupních surovin. Cement (ozn. IC-A, standardní), (ozn. IG-50S, zde byl GVS a slínek mletý dohromady v poměru 1:1) a cement (ozn. SG-50S, slínek a GVS mletá separovaně). Mletí bylo prováděno po dobu 10 min při 1000 ot./min s použitím 2 mm ocelových koulí jako třecího media. Distribuce velikosti částic mletých surovin byla stanovena pomocí laserového analyzátoru velikosti částic. Částice cementu IG-50S a SG-50S měly velikosti medianu 5,5 a 4,7 μm oproti průmyslovému cementu IC-A, kde velikost částic byla 16,3 μm . Pevnosti v tlaku byly stanoveny po 1, 3, 7 a 28 dnech. Pevnosti v tlaku po 28 dnech hydratace dosáhly u cementu SG-50S 35 MPa oproti IC-A, kde PTL dosáhly 25 MPa. Hydratace strusky v závislosti na mletí pro různé délky času potvrdila, že množství a charakter gelu CSH vytvořeného během hydratace silně závisí na velikosti částic strusky. Strusky s menší velikostí částic hydratují rychleji. Na základě velikostí částic strusky, jak bylo zjištěno SEM analýzou, je pořadí reaktivity strusky následující: SG-50S > IG-50S > IC-A. Výsledky ukazují, že jemné mletí, resp. mechanické aktivace v třecím mlýnu, změni reaktivitu cementových složek, zejména strusky. Mechanická aktivace samostatných složek cementu je efektivnější oproti jiným způsobům úpravy vstupních materiálů [87].

Jiný kolektiv autorů zkoumal mechanickou aktivaci PC s 30 % GVS ve vibračním mlýnu po dobu 11 min., s dosaženým měrným povrchem 550 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$. Takto upravené vzorky zvýšily své pevnosti v tlaku v porovnání s PC bez mechanické aktivace. Pevnost v tlaku po 28 dnech dosáhla 54,6 MPa u vzorků aktivovaných. Vzorky s neaktivovaným PC mají delší dobu tuhnutí než vzorky mechanicky aktivované, což může způsobovat struska, která je v původní granulometrii [88].

Mechanická aktivace strusky má příznivý účinek na počáteční pevnosti. Nízké počáteční pevnosti byl hlavní handicap při zvyšování podílu strusky v běžně připravovaných portlandsko-struskových cementech (PSC). V PSC pomocí mechanické aktivace slínku a strusky bylo zjištěno, že až 85 % nahrazení slínku struskou je možné, aniž by byla narušena pevnost běžných PC cementů obsahujících běžně 40 % strusky. Mechanickou aktivací dochází ke změnám ve vývoji mikrostruktury během hydratace: zvýší se hydratace C_3S ve slínek a hydratace strusky z důvodu zvýšení jejich reaktivity, vzniká více kompaktní struktura s rostoucím obsahem strusky [84].

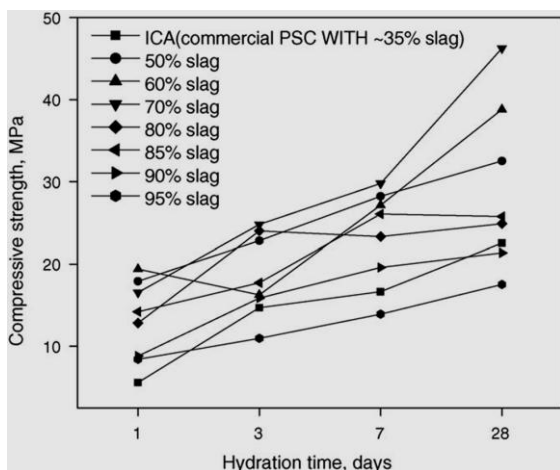
Autoři článku [86] se zabývali mechanickou aktivací portlandského cementu v různých typech mlýnů. Byly provedeny laboratorní zkoušky aktivačního mletí cementu z běžné výroby v laboratorním kulovém mlýnu, vibračním mlýnu s koulemi, a ve vibračním mlýnu s kroužky.

Významné mechanické aktivace (potvrzené analýzou XRD) bylo dosaženo mletím ve vibračním mlýnu s kroužky. U všech tří druhů mlýnů bylo dosaženo zlepšení mechanických vlastností přemletého cementu v důsledku zvýšení měrného povrchu na přibližně stejnou hodnotu 400 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$.

Zkoušky pevnosti v tlaku a v ohybu se prováděly po 3, 7 a 28 dnech. Nejvyšší pevnosti v tlaku a v ohybu po 28 dnech byly dosaženy u cementu přemletého ve vibračním mlýnu s kroužky (55 MPa a 9 MPa proti hodnotám 43 MPa a 7,5 MPa původního cementu). Při mletí v kulovém mlýnu bylo po 28 dnech dosaženo pevnosti v tlaku 50 MPa a v ohybu 8,7 MPa. Hodnoty těchto pevností u vibračního mlýnu s koulemi byly PTL 51 MPa a 8,2 MPa při pevnosti v ohybu.

Přemletím cementu ve vibračním mlýnu s kroužky, ve srovnání s přemletím ve vibračním mlýnu s koulemi na stejný specifický povrch, se pevnost v tlaku zvýšila o cca. 10 % a pevnost v ohybu o cca. 3,5 % [86].

Autoři [56] provedli podrobnou studii o mechanické reaktivitě vysokopecní strusky. Na povrchu strusky vzniká odolná vrstva, která zabraňuje hydrataci strusky s cílem zabránit zvýšené reaktivitě pomocí mechanické aktivace mletím. Až o 80% slínku může být nahrazeno přemletou struskou s vyššími nebo podobných pevnostmi v tlaku jako u komerčního cementu (ICA), který obsahuje jen asi 35 hm.% GVS. Účinek mletím byl výrazný již po 1 a 3 dnech. Nejvyšších PTL dosáhl cement s 90% GVS a to přes 40 MPa. (obr. 27).



Obr. 27 Závislost pevnosti v tlaku na době hydratace vzorků PC + mechanicky aktivované strusky po 1,3,7 a 28 denní hydrataci [56]

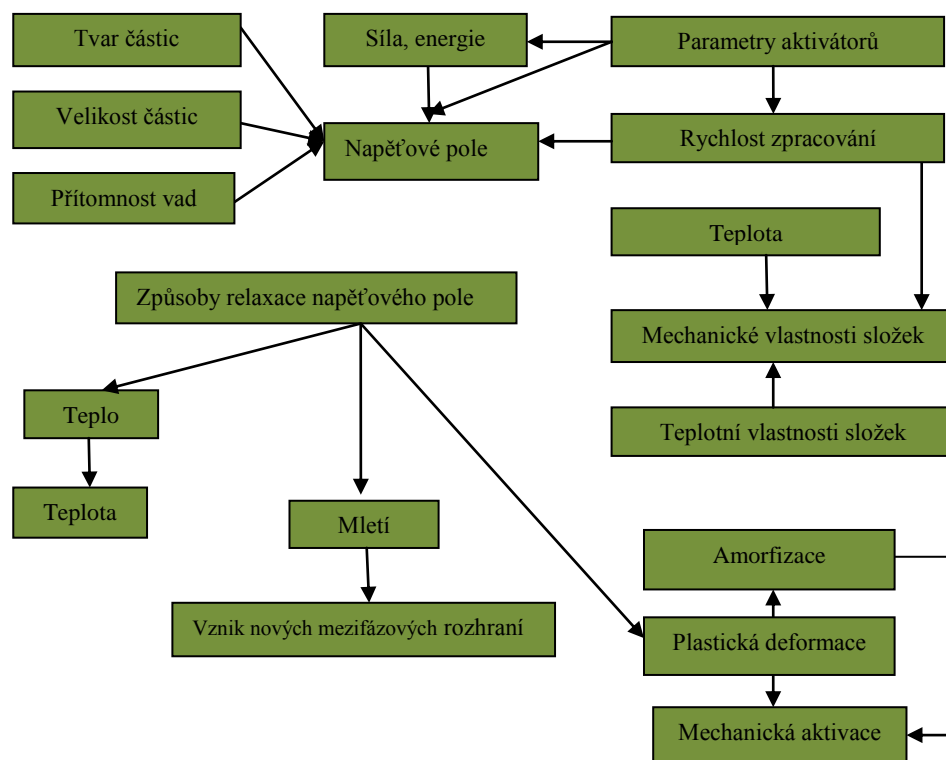
Jiný experiment vyzkoušeli autoři [26], kteří studovali mechanickou aktivaci strusky bez použití aktivátoru. Hydratace strusky usnadnil kombinovaný efekt rozbíjení částic a povrchové aktivity. Povaha hydratačních produktů je závislá na fyzikálně-chemických změnách ve strusce během mletí. Hydratační produkty vzniklé po mechanické aktivaci strusky ukazují lepší krystalický charakter než neaktivované vzorky. Krystalický charakter produktů se zlepšuje s dobou mechanické aktivace.

6.2 Vliv mechanické aktivace na elektrárenský popílek

Tak jako struska a jiné odpadní suroviny, stejně mechanicky upravován může být i elektrárenský popílek (EP). Všeobecné vlastnosti popílků mohou být upraveny pomocí několika postupů: klasifikací původního popílku do několika frakcí s různými povrchy, získaných z flotací nebo vzduchového třídění, mechanickými a elektrostatickými odlučovači.

Mletí EP může být také považováno za alternativní metodu zpracování za účelem zvýšení jemnosti popílku, vedoucí k podstatným morfologickým změnám. Odstranění hrubých částic zvyšuje kvalitu popílku. U jemnějšího popílku je pozorována zvýšená jemnost a je zachován kulovitý nebo globulární tvar částic. S mletím současně roste měrný povrch [89].

Mechanická aktivace materiálu je komplexní fyzikálně chemický proces. Během tohoto procesu se potenciální energie systému zvyšuje. Mletím se zvyšuje chemická aktivita s nárůstem povrchové energie. Aktivovaný materiál je termodynamicky nestabilní [90].



Obr. 28 Mechanická aktivace pevných látek, na levé polovině mlecí procesy, na pravé polovině klasifikování mechanické aktivace [90]

Běžně se mletí používá za účelem vytvoření maximálního aktivního povrchu prášku při minimální spotřebě energie, zatímco cílem aktivace je hromadit energii ve formě vad, nebo jiných strukturních změn pevných látek, díky nimuž je možné snížit aktivační energie nebo zlepšit podmínky pro následné chemické přeměny. Existují dva odlišné případy mechanické aktivace. V prvním případě je mechanické zpracování delší než chemické reakce. V druhém případě, naopak, mechanické zpracování je kratší než chemické reakce, nebo tyto procesy probíhají odděleně. Pak tento případ je spojen s mechanickou aktivací [91].

Existují různé formy energie vzniklé během mechanické aktivace. Obvykle mohou být popsány jako vzniklé vady v krystalech podrobujících se aktivaci. Nejčastěji vedou mechanické úpravy k plastickým deformacím a následně ke vzniku lineárních defektů, jako jsou dislokace iontů, atomů ve vakantních místech a v intersticiálních iontech. Kromě toho dochází ke změnám ve vazebných úhlech, vývoji narušených vazeb a dále k tvorbě volných radikálů (kovalentní krystaly) nebo amorfizaci (v molekulárních krystalech) [91].

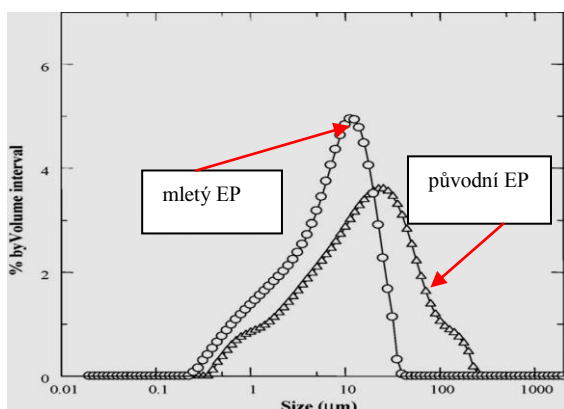
Mechanická aktivace materiálu z hlediska změny energie v systému je definována dělením na několik stupňů, kde každý stupeň má své charakteristické parametry. 1. aktivační stupeň: napětí jsou tvořena v některých částicích vlivem sil, které nejsou vyšší než hranice tvrdosti materiálu, 2. aktivační stupeň: vznik nových vrstev, destrukce materiálu je doprovázena přeměnou mechanické energie mlecího zařízení v povrchovou energii základního materiálu, 3. aktivační stupeň (jemné mletí): vznik nových vrstev je doprovázený koncentrací energií v povrchových vrstvách částic, 4. stupeň aktivace (super jemné mletí): materiál je přeměňován na nový materiál s rozdílnou strukturou a vlastnostmi. Během destrukce materiálu kromě toho dochází k makroprocesům a mikroprocesům. V momentu

destrukce dochází k emisi jak rychlých tak pomalých elektronů (nazývaných exo-emise). Výsledkem exo-emise je reorganizace povrchových vrstev [90].

Mechanické aktivace probíhající v mlýnech je nejčastější operací mechanochemie. To je způsobeno především dvěma faktory: jednoduchostí experimentu a technologickým zájmu, neboť mlýny jsou nejběžnější a nejúčinnější zařízení pro mechanické zpracování pevných látek. Převážná většina studií je věnována optimalizaci mletí, tj. krokům potřebným k maximalizaci aktivního povrchu pevných látek při minimu spotřebované energie [91].

Například autoři [96] rozbořem mineralogického složení původního popílku a mletého popílku zjistili, že mechanická aktivace nepotvrdila žádné výrazné změny v případě amorfních složek nebo krystalických složek. Mechanickou aktivací došlo k nepatrnému snížení amorfní fáze a nárůstu skelné fáze. Výrazné zvýšení nastalo v případě hematitu a magnetitu. Toto může být výsledkem oxidace amorfního železa prekursorů během mletí.

Obrázek 28 ukazuje vstupní a přemletý EP popílku. Ten jasně ukazuje, že mletím se ničí velká část sférické morfologie původního EP. Nicméně, sférické morfologie původního EP nebyla zcela zničena. Původní hodnota medianu velikost zrn EP klesla z 14,4 μ m na 6,8 μ m pro mletý EP. Tedy hlavní vliv mechanické aktivace popílku pro dané experimentální podmínky je snížení velikosti částic, spíše než změna mineralogického složení [96].



Obr. 29 Distribuce velikostí částic původního a mletého EP [96]

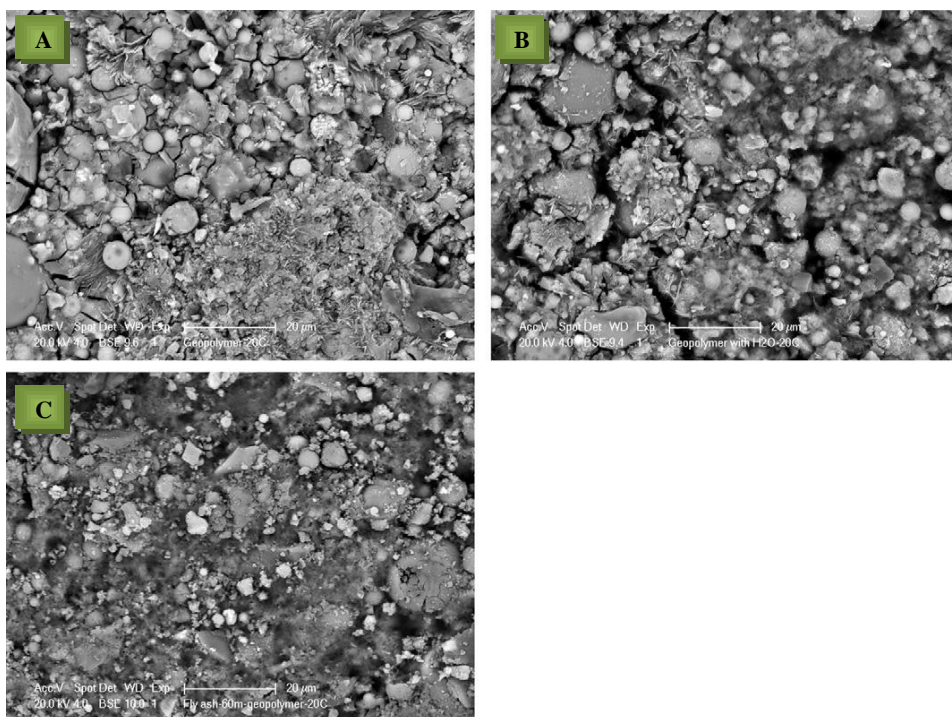
Mechanická aktivace popílku může zvýšit PTL v geopolymerních produktech až o 80% ve srovnání s původním popílkem. Pevnost v tlaku u geopolymérů závisí na mnoha faktorech: např. pevnosti gelové fáze a jejím poměru nerozpuštěných Al-Si částic, atd. Výslednými sledovanými parametry vzorků autorů [96] byly pevnost v tlaku, zdánlivá pórovitost a hustota vzorků. Změna PTL ve vzorcích neměla téměř žádný vztah k změnám zdánlivé pórovitosti a hustoty. Jinými slovy pevnosti v tlaku vzorků se mění s ohledem na jejich vnitřní strukturu. Rychlé tuhnutí je výsledkem rychlejšího rozpouštění EP do alkalického roztoku, vedoucí k zvýšené polymeraci a tvrdnutí gelové fáze. Mechanickou aktivací se dosahují vyšší PTL u aktivovaných směsí a tedy dochází k vysoké geopolymeryzaci ve vzorku.

Autoři [96] sledovali vliv mechanické aktivace popílku na vlastnosti geopolymérů při pokojové teplotě. Byly připraveny tři typy směsí: směs s původním EP (ozn. RFA), směs původního popílku s přídavkem 10 ml H₂O (ozn. RFA-10) a směs s EP mletým 60 min. ve vibračním mlýnu s 10 ml. H₂O (ozn. MFA). Přidávání vody k reagující směsi snižuje mechanické vlastnosti geopolymerních vzorků. Po 28 dnech, pevnosti v tlaku při pokojové teplotě byly: (RFA) 5 MPa, (RFA-10) 2 MPa, (MFA) 8 MPa. Přidání vody (RFA-10) ukazuje,

že je důležité zachování vysoké koncentrace hydroxidu sodného. Použití vysoké koncentrace hydroxidu sodného vede k většímu rozpuštění výchozích materiálů a následně zvýšení geopolymerizační reakce a tím i zvýšení PTL.

Obrázek 30 ukazuje mikrofotografie z SEM analýzy geopolymerických vzorků. RFA-10 prokázal otevřenější mikrostrukturu než ostatní 2 vzorky, které mají vyšší pevnosti. Všechny vzorky ukázaly značné výkvěty na jejich povrchu. Výkvěty jsou silně závislé na reaktivitě popílku během pokojové teploty [96].

Hlavním efekt zvýšení pevnosti v tlaku geopolymerů je přičítán snížení velikosti částic. Změny v morfologii umožňují vyšší rychlosti rozpouštění popílkových částic. Mechanická aktivace popílku může být považována za proveditelnou metodu k vytvrzování geopolymerů při pokojové teplotě [96].



Obr. 30 Mikrostruktura geopolymerických vzorků: (A) RFA; (B) RFA-10; (C) MFA [96]

Autoři [89] zkoumali fyzikálně-chemické vlastnosti mechanicky upravovaných popílků. Cílem byla detailnější studie vlastností popílků a to z hlediska fyzikálního, morfologického a chemického. Základní surovinou by popílek třídy F (tedy s nízkým obsahem CaO), který byl mletý pomocí laboratorního mlýnu a to v časovém rozmezí od 10 do 60 minut.

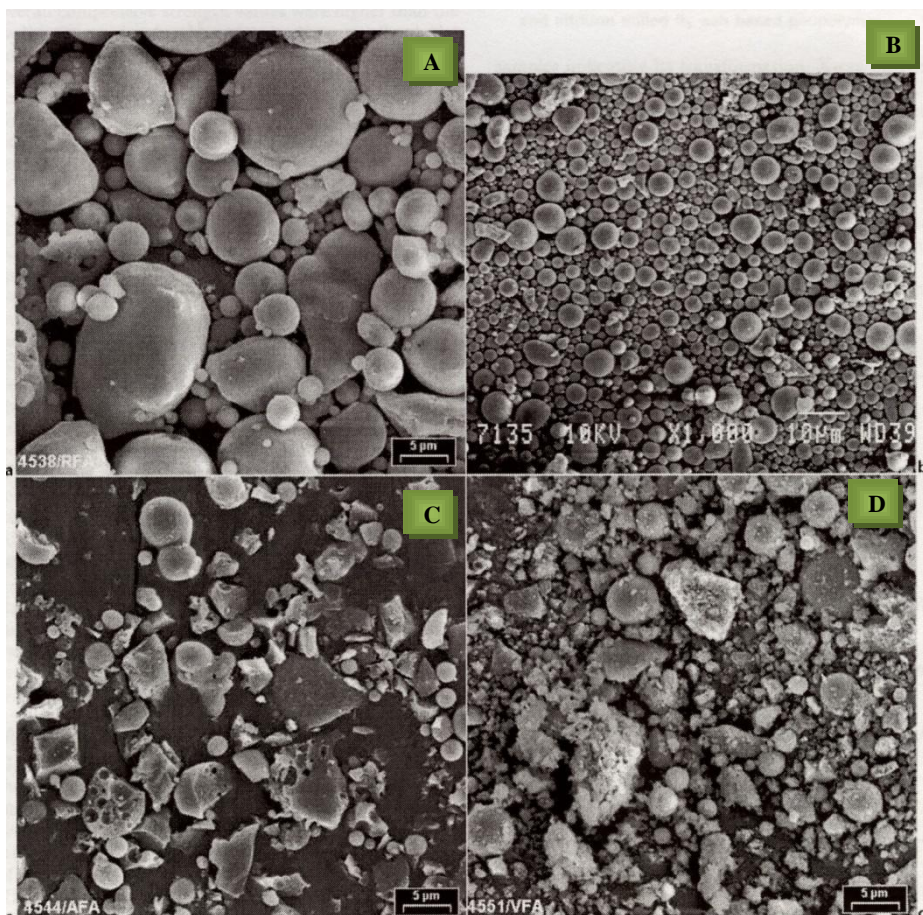
Původní popílek (ozn. T0, 281 m²/kg) byl mletý v laboratorním kulovém mlýnu. Měrné povrchy měřené Blainovou metodou byly pro jednotlivé časy (v min.): T10 (356 m²/kg) T20 (432 m²/kg), T30 (485 m²/kg) T40 (493 m²/kg) a T60 (567 m²/kg). Ztráta účinnosti mletí byla pozorována pro delší mlecí časy, tedy víc než 20 minut. Většina částic, s průměrem větším než 50µm byla rozdracena během několika minut. Pro mlecí dobu delší než 30 minut je procentuální podíl částic větších než 30µm zanedbatelný. Na druhou stranu procentuální podíl částic menších než 5,20µm roste s dobou mletí. Lze tedy říci, že a) větší částice, které jsou drcené jednodušeji, mají nižší hustotu než jemnější částice, pravděpodobně

část z nich jsou duté kulovité částice (cenosféry), b) částice uhlíků se obvykle projevují vysokou pórovitostí a nízkou měrnou hmotností [89].

Mletí vzorků ukázalo hodnoty měrného povrchu vyšší než u původního popílku, protože mletím se rozbíjejí cenosféry a porézní uhlíkové částice. Mletím je silně ovlivněn tvar částic popílku. Zvýšením hodnot měrného povrchu během mletí se změní rychlost reakce s vápnem s následným počátečním dlouhodobým rozvojem pevností. Zvýšená jemnost vzorků prokázala větší reaktivitu ve vodě a vyšší neutralizační kyselinovou kapacitu [89].

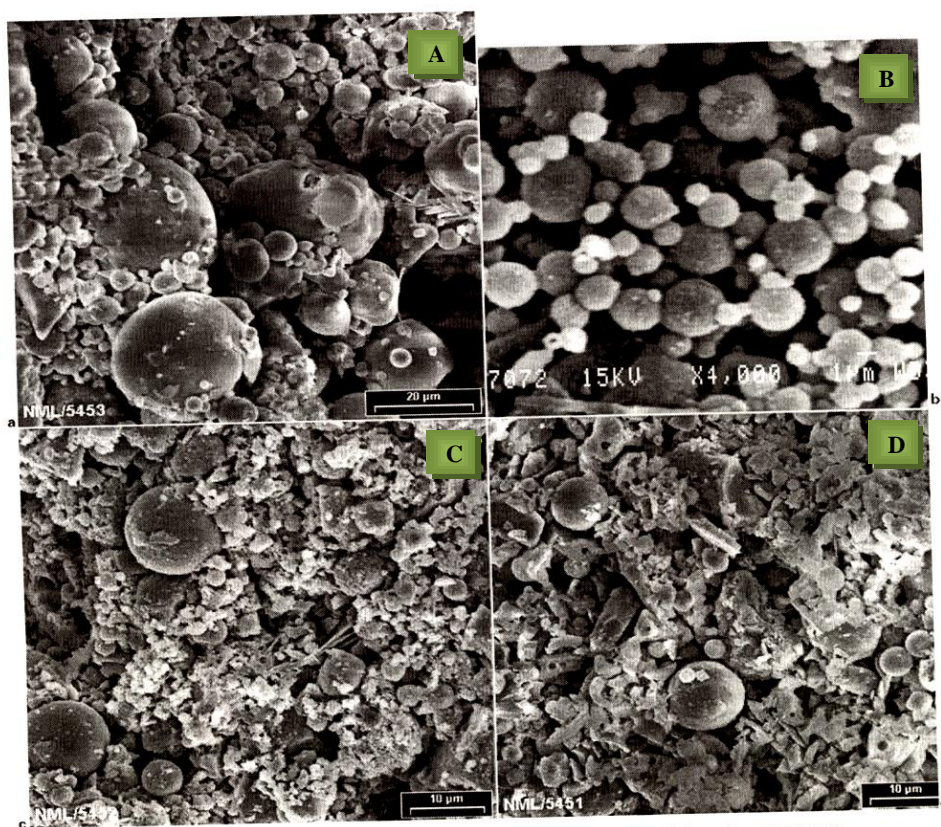
Charakteristiku a vlastnosti mechanicky aktivovaných popílků studovali autoři [68]. Srovnávali původně neupravovaný popílek (RFA), tříděný popílek (CFA), popílek upravovaný třením (AMFA) a vibračně mletý popílek (VMFA). Velikost medianu zrn byla: RFA (36.2 μ m) > VMFA (5.99 μ m) > AMFA (4.85 μ m) > CFA (2.79 μ m).

Podle morfologie obsahuje (RFA) popílek kulovité až nepravidelné částice o velikosti 2-15 μ m, (CFA) obsahuje kulovité cenosférické částice se zrny o velikosti 1-3 μ m, (AMFA) je tvořen kulovitými až půlkulovými částicemi bez shlukovaných částic popílku a (VMFA) obsahuje kulaté až půlkulaté částice, kde dochází k shlukování částic [68].



Obr. 31 Morfologie EP: (A) původní, (B) tříděný, (C) vibračně mletý, (D) atričně mletý

Fázové složení mechanicky aktivovaného popílku s různými způsoby úpravy byla vyhodnocena podle XRD analýzy. Analýzou bylo zjištěno, že základními fázemi mechanicky upravovaných popílků je sklená fáze, mulit, hlinitokřemičitý gel a hydroxysodalit [68].



6 Morphology of a raw, b classified, c vibratory milled and d attrition milled fly ash based geopolymers

Obr. 32 Morfologie aktivovaných EP: (A) původní; (B) klasifikovaný; (C) vibrační; (D) atriční [69]

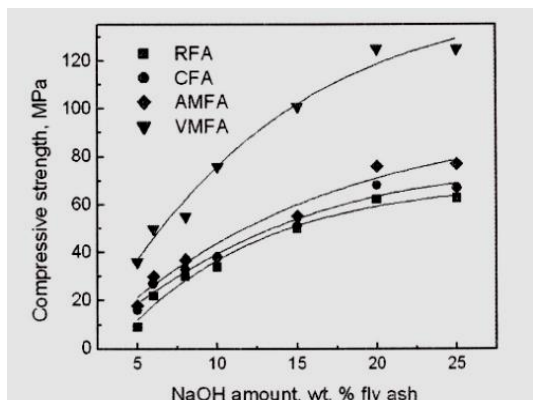
Obrázek 32 ukazuje SEM analýzu geopolymerních vzorků mechanicky aktivovaných popílku (RFA, CFA, VMFA a AMFA). Vznik gelové struktury je pozorován u všech vzorků. Geopolymer s neupraveným popílkem byl heterogenní, s nezreagovanými velkými cenosférickými částicemi. Reakční produkty na povrchu cenosfér byly pozorovatelné v geopolymerech s tříděným popílkem. Nejvíce kompaktní mikrostrukturu vytvořil geopolymer s popílkem upraveným ve vibračním mlýnu s vysokým podílem reakčních produktů. Zreagované a nezreagované cenosféry s reakčními produkty byly pozorovány v geopolymerech s popílkem upraveným třením [69].

Přímou souvislost mezi reaktivitou popílku a pevností v tlaku vzorků dokumentuje SEM analýza. Ve zkoumaných vzorcích, reaktivita a vývoj pevností nejsou zcela závislé na velikosti částic. Maximální reaktivita a výsledné pevnosti byly získány ve směsích s vibračně mletým EP (VMFA). I přes skutečnost, že podobné fáze vznikly ve všech vzorcích, pevnosti byly různé. Tento vývoj pevností v tlaku byl spojen s reaktivitou složek a vývoji hustoty a kompaktní mikrostruktury v různých vzorcích. Vyšší reaktivita mechanicky aktivovaných vzorků může být kombinovaným efektem malých částic, hranatým tvarem, strukturálních vad stejně jako hustoty a povrchových změn při mletí [69].

Velikost částic, morfologie a reaktivita popílků jsou závislé na typu úpravy EP, jako je např. klasifikace nebo mechanická aktivace. Vývoj pevností je závislý na reaktivitě složek a vzniku reakčních produktů ve struktuře. Reakce mechanicky aktivovaného EP s ostatními složkami je rychlejší a časově méně náročná. Reaktivita vyvolaná mechanickou aktivací je daleko větší a ovlivňuje jak geopolymizaci tak vývoj pevností. Reaktivita je založena na jemných částicích a obsahu skla. Efekt mechanické aktivace je ve specifikaci mlýnu. Vhodný

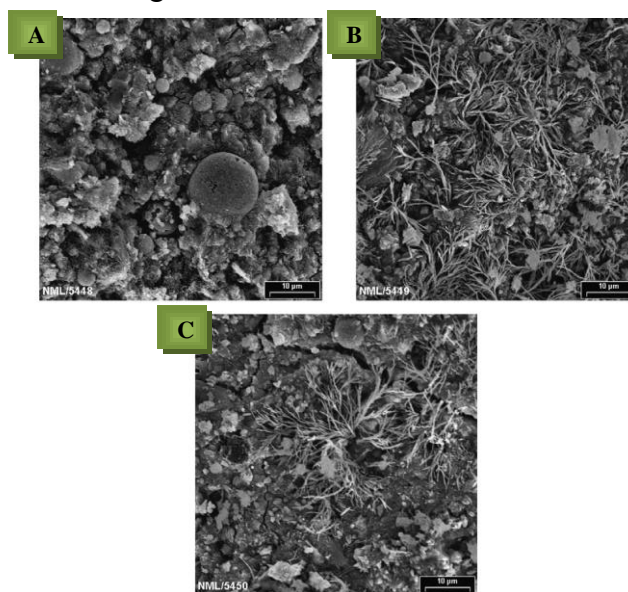
výběr mlýnu s jeho aktivačním zařízením je nezbytný pro celkový výsledek mechanické aktivace popílků [69].

Směsi s takto upravenými popílky dosahovaly pevnosti v tlaku až 128 MPa (VMFA), 80 MPa (AMFA), dále CFA a RFA, (obr. 33). Vysoká pevnost v tlaku je přisuzována mechanické aktivaci vedoucí k narušení struktury jednotlivých částic, dále chemickým a fyzikálním změnám a defektům. Vysoká reaktivita mechanicky aktivovaných vzorků je výsledkem kombinování velikostí částic a jejich zakřivení, strukturních defektů a narušenou kompaktností během mletí [80].



Obr. 33 Pevnosti v tlaku vzorků s různým stupněm mechanické aktivace popílků [80]

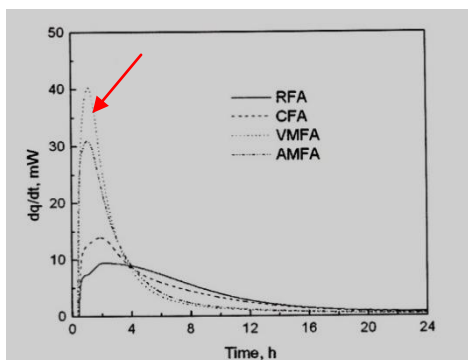
V [63] se sledovala závislost pevnosti v tlaku kompozitů GVS a 30% EP při aplikaci aktivátoru s $M_s = 1$ na době mletí popílků ve vibračním mlýnu. Kompozity s elektrárenským popílkiem mletým 7,5 minuty dosáhly 97 MPa. Malých pevností dosahovaly vzorky s popílkiem mletým 10 minut (jen 50 MPa). Důvodem malých pevností může být shlukování velmi jemných částic popílků a tedy špatná homogenita směsi EP s GVS. Nejvyšší pevnosti 111 MPa byly dosaženy u směsi s 5 minutovou dobou mletí popílků. Vyšší reaktivita mechanicky aktivovaných popílků oproti neupravenému popílku je zcela evidentní podle [80] (obr. 33). Na rozdíl od neupraveného popílků mechanicky aktivovaný popílek obsahuje ve hmotách málo nebo žádné nezreagované zrna.



Obr. 34 Vliv mechanické aktivace na morfologii pucolánových reakčních produktů po 180 dnech (A) nemletý EP; (B) EP mletých v třecím mlýnu; (C) EP aktivovaný ve vibračním mlýnu [80]

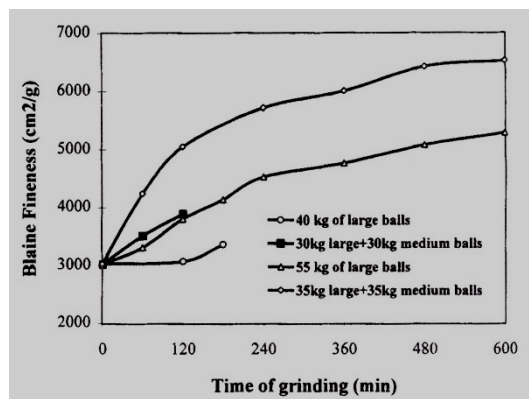
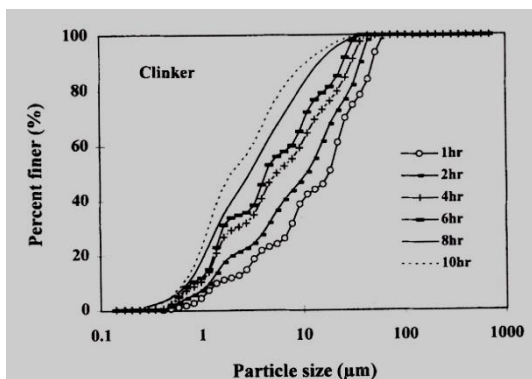
Mechanická aktivace popílku do značné míry zvýší počáteční pevnost cementu ve srovnání s komerčními cementy bez popílku. 50-60% mechanicky aktivovaného popílku může být použita jako náhrada za slínek, produkty dosahující pevností vyšších nebo srovnatelných s komerčními cementy. Kromě pevnosti cementové vzorky splňují všechny ostatní kritéria, např. čas tuhnutí, odolnost proti korozi aj. [80].

Provedené izotermické kalorimetrické studie na geopolymerních vzorcích ozn. RFA, VMFA, AMFA a CFA při 60°C (obr. 34) dokazují v práci [80], že vyšší reaktivity dosahují vzorky s předzpracovaným popílkem, tj. AMFA a CFA ve srovnání s RFA. Nejvyšší reaktivitu má VMFA a AMFA (medián velikosti částic ~ 5µm), CFA se vyznačuje jemnějšími částicemi a vyšším obsahem skla.



Obr. 35 Reaktivita mechanicky aktivovaných vzorků [80]

Autoři [92] testovali 3 druhy popílku třídy F a slínek PC. Měrný povrch popílků byl ozn. L-2590 cm²/g, S-3030 cm²/g, G-1770 cm²/g a slínek 4000 cm²/g. Hustota a jemnost popílků se zvýšila s dobou mletí. Mletím se změnila morfologie popílků. Optimální doba mletí byla v tomto případě přibližně 4 h.



Obr. 36-37 Distribuce velikosti částic slínku při různých časech mletí; Závislost měrného povrchu na době mletí s různými náplněmi mlýna [92]

Použité mlecí zařízení byl kulový mlýn pro mletí jak popílku tak slínku a dále pro výrobu směsných produktů. Mlýn byl naplněn z 45% svého objemu mlecími koulemi. Účinnost mlecího mlýna je závislá především na množství materiálů, který je přemílán, náplni a velikosti koulí v mlýnu. Obrázek 35 ukazuje vliv hmotnosti a velikosti mlecích koulí na měrný povrch vzorku (10 kg popílku). Podle výsledků, byla vybrána pro další studie kombinace 35 kg velkých koulí a 35 kg středních koulí. Před mletím, cementářský slínek byl rozdrcen a prosíván tak, aby všechny částice byly menší než 0,6 mm [92].

Vzorky byly odebírány po 2, 4, 6, 8 a 10 hodinách mletí, dále se sledovala spotřeba vody a pucolánový aktivační index původních nemletých popílků a popílků po 2, 4 a 10 h mletí. Zrnitost materiálů byla určena analyzátozem velikosti částic a morfologie vzorků popílku byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Výsledky pevností v tlaku jednotlivých popílků s různým časem mletí prezentuje (tab. 5) [92].

Tabulka 5 Výsledné PTL vzorků po mechanické aktivaci EP [92]

PT (MPa)	Doba mletí	Dny	Typy popílků		
			L	S	G
	přemletí	28	35.7	43.1	34.1
	2 hod.		42.1	50.3	46.7
	4 hod.		42.7	52.9	48.6
	10 hod.		44.3	57.8	52.1

Větší využití odpadních surovin ve směsných cementech je omezeno nízkou pucolánovou anebo latentní hydraulickou aktivitou popílku, která následně vede k pomalému vývoji pevnosti ve srovnání s běžným portlandského cementu (OPC). Mechanická aktivace mletím se provádí za účelem zlepšení reaktivity směsi složek cementu-slínku, popílku a strusky. Zvýšená reaktivita popílku mechanickou aktivací byla využita pro zdokonalení směsi cementů. Účinnost mechanické aktivace je ve specifikaci mlýnu [56].

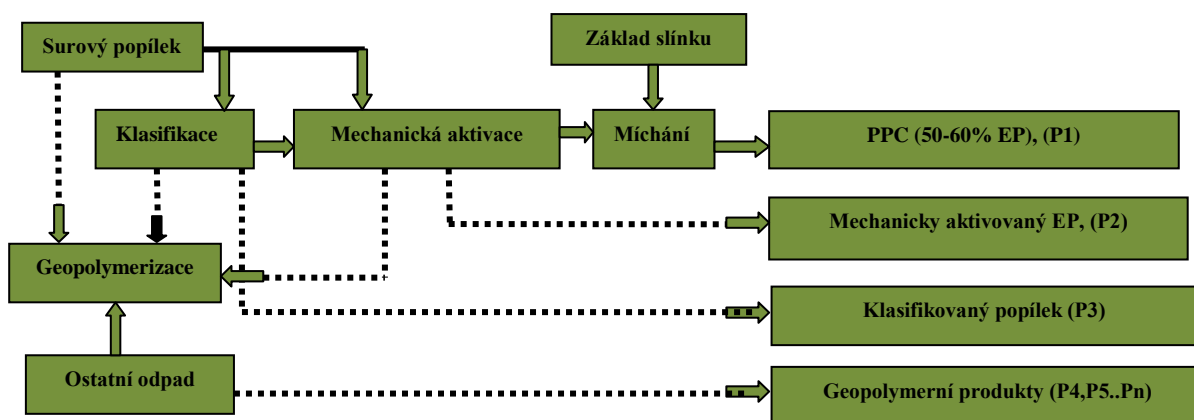
Mechanickou aktivací popílku (obr. 36) bylo zjištěno, že je účinné až 70% nahrazení slínku mletým popílkem s pevností srovnatelné s běžným cementem. Jedna z důležitých vlastností mletého popílku je, že hrubší částice byly sníženy velikostně a malé zmenšeny na cenoféry ($<1\mu\text{m}$). V kulovém mlýně je většina cenofér zničena. Přítomnost cenofér v mletém popílkem zlepšuje tekutost cementu bez jakéhokoli zvýšení množství záměsové vody. Výsledkem je hydratovaný cement s nižší pórovitostí a lepší pevností [56].

Autoři [88] zkoumali mechanickou aktivací PC ve vibračním mlýnu. Cílem bylo připravit vzorky jak aktivované tak neaktivované a to pouze mechanicky bez jakéhokoliv alkalického aktivátoru. Mechanické vlastnosti směsi PC s přísadami (struska, popílek, tuf) jsou nižší než u běžného PC. Po mechanické aktivaci ve vibračním mlýnu (až do $500\text{ m}^2/\text{kg}$) se mechanické vlastnosti všech cementů zvýší. Velikosti částic a specifické povrchy pro všechny cementy přímo ovlivňují hydratační chování PC s 20% EP, kde PTL po 28 dnech dosáhla 33.8 MPa.

Mechanicky aktivovaný PC cement s 20% EP dosáhl po 3 dnech 24.5 MPa a po 28 dnech PTL 53.4 MPa. Mechanická aktivace PC s přísadkou 20% EP zvýšila měrný povrch na $480\text{ m}^2/\text{kg}$ (3 minutová doba mletí) a zvýšila mechanické vlastnosti tohoto cementu. Je tedy možné zvyšovat množství aktivovaného popílku a to přes původních 20%. Spotřeba vody pro tyto připravované směsi byly pro PC s 20% EP 32,70 % H_2O a pro aktivovaný PC s 20% EP 30,25% H_2O [88].

Možné využití popílků řeší schéma (obr. 37), autorů [80]. Produkty s obsahem popílku mohou být: (a) PPC (portlandský popílkový cement) obsahující podíl (až 50-60% popílku P1), (b) mechanicky aktivovaný popílek jako produkt sám o sobě pro cementy a betony v průmyslu (P2), (c) klasifikovaný popílek (P3) pro aplikace do geopolymérů a další aplikace,

např. výplň do gumy, plastů, barev a (d) vysoký obsah popílku pro geopolymerní produkty (produkt P4, P5,..., Pn), obsahující 60-90% popílku.



Obr. 38 Proces využití surového, klasifikovaného a mechanicky aktivovaného popílku [80]

6.3 Koroze geopolymerních materiálů na bázi GVS a EP

Mnoho materiálů je napadáno jak chemickými tak přírodními vlivy. Koroze materiálů, konkrétně např. hydratovaných cementů, betonů aj. základních stavebních materiálů zahrnuje řadu složitých procesů vedoucích k snížení inženýrských vlastností, jako je pevnost v tahu, v ohybu, modul pružnosti a trvanlivost. Tyto složité procesy mohou ovlivnit celkové výsledné produkty, vzhledem k množství různých fyzikálních, chemických a fyzikálně-chemických faktorů [93].

Obecný jednoduchý popis fyzikálně-chemického procesu koroze porézních hydratovaných anorganických materiálů, které jsou poměrně heterogenní, je složen ze tří kroků. Prvním krokem je konvektivní a difúzní transport agresivních médií (plynu nebo kapaliny) prostřednictvím vzájemně propojených pórů. Ve druhém kroku agresivní látka reaguje s materiálem, což vede ke vzniku rozpustných anebo nerozpustných produktů. Depozice nerozpustných produktů v zkorodované části anebo přeprava rozpustných produktů prostřednictvím zkorodovaných vrstev agresivním médiem mohou být považovány za třetí krok. Je třeba poznamenat, že tento jev je velmi komplikovaný. Za prvé, přesná charakterizace pórů v systému je velmi obtížná vzhledem k tomu, že šíření iontů a rychlost pronikání škodlivých látek napříč porézním cementovým matrixem jsou spojeny s objemem pórů, velikostí pórů a tvarem pórů. Poloměry pórů v cementové pastě mají velký rozsah. Za druhé v cementových maltách a betonech je tento problém složitější. Reakce agresivní molekuly anebo iontu s reaktivním kamenivem probíhá na rozhraní mezi hydratovaným cementem a agregátem. Mezi nejčastější příčiny koroze betonových struktur patří: soli (sulfáty a mořská voda apod.), kyseliny zahrnující i karbonizaci, alkalicko-křemičité reakce, výkvěty, zmrazování a rozmrazování. Dále zde patří: vysoké teploty, otěr (kavitace a eroze), napadení chemickými nebo biologickými látkami. To jsou příčiny, které se vyskytují v průmyslovém prostředí, ale i v běžných podmínkách [93].

Geopolymerní materiály obsahující strusku a popílek jsou více odolné proti chemickému napadení než materiály bez těchto přísad. Struska a popílek mají vliv na vznik hutnější struktury např. betonu. Vystavením slabé kyselině nebo agresivnímu obsahu CO_2 jsou tyto materiály více odolné. Nejdůležitější je snížení penetrační rychlosti chloridových

iontů a tím snížení kritické koncentrace chloridů pro korozi. Díky těmto výhodám je životnost betonu dlouhá a nemusí být použita další jeho ochrana. Další výhody jsou odolnost sulfátovým atakům a inertnost k alkalicko-silikátové expanzi. V prostředí, kde je možné sulfátové napadení, je předpis používat právě vysokopepční struskové cementy jako je to např. v Nizozemsku. Popílek má podobný efekt. Silně snižuje mobilitu iontů např. sulfátů a snižuje tloušťku mezifázové zóny. Mezifázová zóna je známá jako oblast, kde vzniká ettringit. Destrukční expanze je způsobena sekundárním vznikem ettringitu [94].

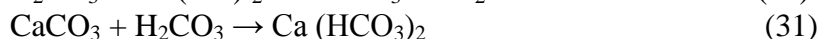
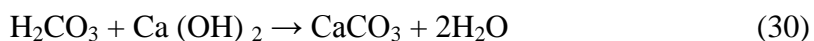
Materiály na bázi popílku mají odolnost vůči agresivnímu prostředí roztoků síranů a chloridů. [29] uvádí příklad materiálu připraveného alkalickou aktivací popílku. V kontrastu s PC se žádné viditelné změny s roztokem (Na,Mg) sulfátů na vzorcích nevyskytují, i když jsou udržovány v korozním roztoku po dobu 720 dní. Penetrace sulfátových iontů do struktur vzorků ukázaly, že sulfátová koncentrace ve struktuře byla velmi nízká. Koncentrace sulfátových iontů během vystavení materiálu korozi MgSO_4 roztokem byla menší než během působení Na_2SO_4 . Hodnoty pevností v tlaku geopolymerního materiálu vystaveného roztoku NaCl se snižují přesto po celé období měření (720 dní) a dosáhl pevnosti 70 MPa.

Běžné PC, které jsou v roztoku silně alkalické, (hodnoty pH jsou obvykle nad 12,5), jsou snadno napadnutelné kyselými roztoky. pH roztoku snižuje rovnováhu v cementové matici, což vede k degradaci materiálu. Při $\text{pH} < 12.6$ je první rozpouštěnou složkou portlandit. Jestliže hodnota pH poklesne níž, než je stabilita hydratovaných produktů v cementu, tj. křemičitanů vápenatých, hlinitanů vápenatých a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pak odpovídající hydráty ztrácejí vápník a rozkládají se na amorfni hydrogel. Rozpustnost Al_2O_3 a Fe_2O_3 závisí na pH hodnotě, zatímco SiO_2 je nerozpustný v kyselých roztocích s výjimkou HF. Při pH 3-4 se rozpouští Al_2O_3 , při hodnotě pH nižší než 1.5-2 se rozpouští Fe_2O_3 [93].

Účinek HCl na cementové materiály byl studován mnoha autory. Chemické látky tvořené jako produkty reakce mezi HCl a hydratovanými cementovými fázemi jsou některé rozpustné soli, většinou vápníku, které jsou následně vyplaveny ven a některé nerozpustné soli spolu s amorfni hydrogely, které zůstávají v zkorodované vrstvě [93].

HCl zhoršuje fyzikálně-chemický proces. Rozdílnosti použité koncentrace kyseliny by mohly mít vliv na vznik některých reakčních produktů. Atak HCl je typickou kyselinovou korozi, kterou lze charakterizovat tvorbou strukturních vrstev [93].

Mezi další korozní medium napadající cementové materiály patří atmosférický CO_2 nebo kyselina uhličitá, tj. rozpuštěný CO_2 ve vodě. Proces je jednoduše nazýván karbonizace. Reakce cementového materiálu s atmosférickým CO_2 je obecně pomalý proces a je velmi závislý na relativní vlhkosti prostředí, teplotě, propustnosti materiálu a koncentraci CO_2 . Karbonizace betonu atmosférickým CO_2 je rychlejší při 50 až 75%ní relativní vlhkosti vzduchu a je urychlena otevřenými póry ve struktuře. Výsledky karbonizace mohou být prospěšné nebo škodlivé v závislosti na rozsahu, v němž se vyskytují. Omezená karbonizace povrchové vrstvy betonu je známá tím, že utěsní póry vznikajícím uhličitánem vápenatým, což může mít za následek snížení propustnosti a zvýšení pevnosti sycených vrstev. Karbonizace může způsobit snížení zásaditosti cementu. Autoři popsali průběh karbonizace následovně [93]: přeměnou uhličitánu vápenatého na rozpustný hydrogenuhličitan, který může být odstraněn vyluhováním v kyselém roztoku a tím se zvýší pórovitost:



Rozklad ostatních produktů cementové hydratace vede ke vzniku gelu jako vrstvy obsahující hydrogely SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Atak kyseliny uhličitě nastává obvykle v případě uzemnění betonových konstrukcí, které jsou vystaveny kyselým podzemním vodám po dlouhou dobu. Absorbovaný atmosférický CO_2 při dešti vstoupí do podzemní vody jako kyselina uhličitá. Rychlost ataku závisí na kvalitě betonu, koncentraci agresivních CO_2 a externích podmínkách. Studie popisují, že voda obsahující víc agresivního CO_2 může vést k rychlému syčení v hydratovaném cementu. Na druhou stranu, volně tekoucí voda s 10ppm nebo méně agresivního CO_2 může mít i pozitivní vliv [93].

U H_2SO_4 při nižších koncentracích (pH cca 2) dochází v první části korozního procesu k iontové výměně mezi strukturními kationty kompenzujícími náboj, tj. sodíkem a vápníkem, a ionty H^+ nebo H_3O^+ z roztoku souběžně s elektrofilním atakem polymerních vazeb Si-O-Al kyselým protonem, kdy elektrofilní atak kyselými protony způsobuje uvolnění iontů Al z alumino-silikátové mřížky. Současně dochází k vytváření smršťovacích trhlinek. V další části korozního procesu difundují síranové aniony do trhlinek a reagují s vápenatými ionty za vzniku krystalů sádrovce. Při relativně nízkých koncentracích H_2SO_4 (pH cca 3) a při kratších dobách koroze (cca do 90 dnů) je korozní mechanismus analogický jako u koroze HNO_3 při $pH = 3$, tj. koroze probíhá rozpouštěním bez vzniku sádrovcových krystalů [95].

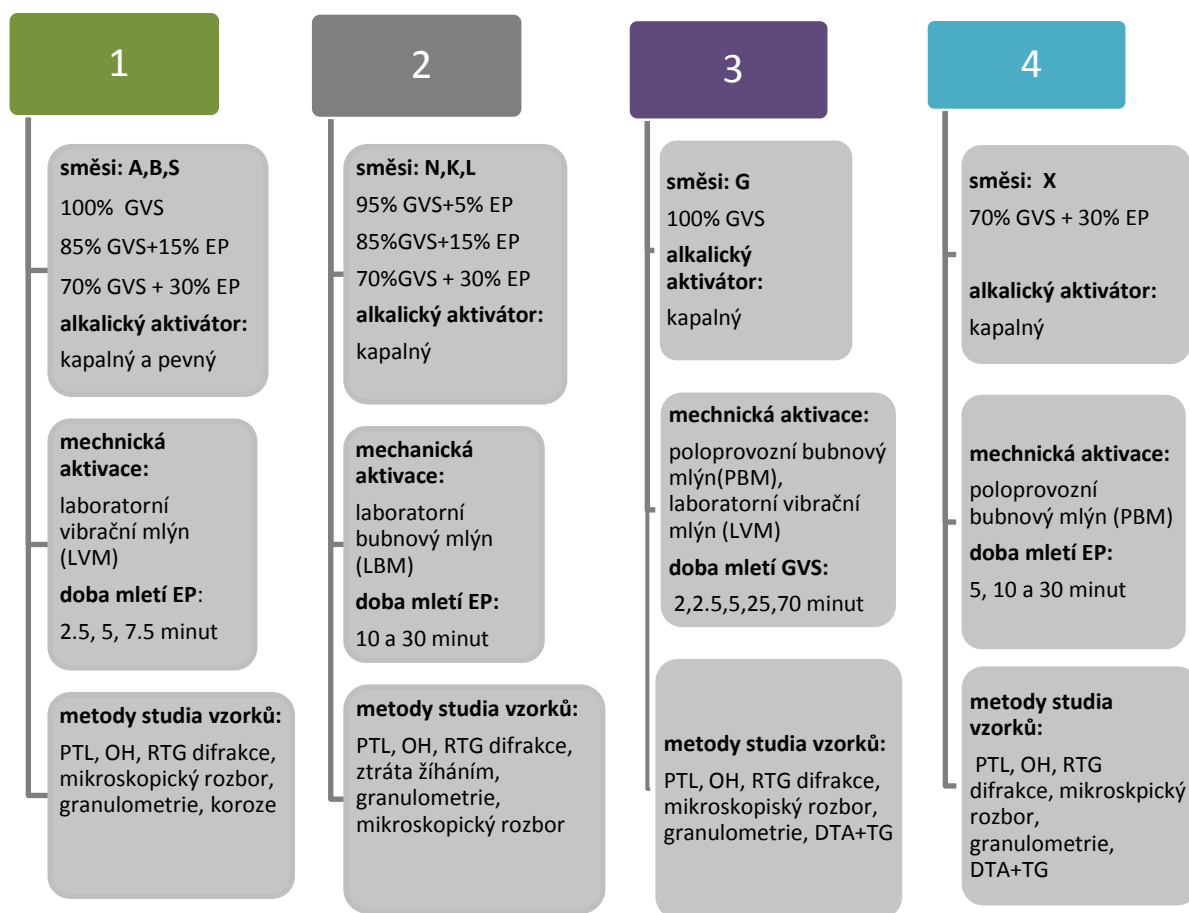
7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – PŘÍPRAVA A ZHODNOCENÍ ALTERNATIVNÍCH POJIV

Náplní experimentální části je studium a příprava nestandardních stavebních materiálů, kde hlavními využívanými surovinovými zdroji jsou granulovaná vysokopeční struska (GVS) a elektrárenský popílek (EP). Pro práci byly zvoleny 3 hlavní klíčové cíle.

- 1. Zaměřit se na přípravu alternativních stavebních hmot a to z granulované vysokopeční strusky a elektrárenského popílku a stanovit jejich optimální hmotnostní poměr.**
- 2. Na základě rešeršní části byla ověřena metoda mechanické aktivace GVS a EP. Pro experiment byly vybrány 3 typy mlýnů: laboratorní vibrační mlýn (LVM), laboratorní bubnový mlýn (LBM) a poloprovozní bubnový mlýnu (PBM). V první fázi se mechanicky aktivoval především EP a to na všech 3 mlýnech. V druhé fázi se mechanicky aktivovala GVS a to na LVM a PBM.**
- 3. Směsi připravené z mechanicky aktivovaných latentních hydraulických surovin byly aktivovány kapalným alkalickým aktivátorem (vodním sklem) s upraveným silikátovým modulem a u vybraných směsí byl použit pevný alkalický aktivátor metakřemičitan sodný (Na_2SiO_3).**

Na hmotách byly prováděny standardní a doplňující zkoušky, které přispívají k hodnocení stavebních materiálů. Prováděné experimenty měly prokázat závislost základních parametrů – pevnost v tlaku a objemová hmotnost, které jsou u takto připravených stavebních hmot standardní na složení a kvalitě směsí. Protože byla prováděna mechanická aktivace GVS a EP bylo nutné rozšířit práci o jiné experimentální práce, např. stanovení granulometrie, měrný povrch, odolnost proti korozi aj. zkoušky, které tyto stavební materiály komplexně hodnotí. Na obrázku 39 jsou znázorněny 4 základní typy experimentů pro snadnější orientaci v celé experimentální části.

Přehled experimentů:



Obr. 39 Souhrn experimentů 1, 2, 3 a 4

7.1 Použité vstupní suroviny

Základními vstupními surovinami pro přípravu hmot byly:

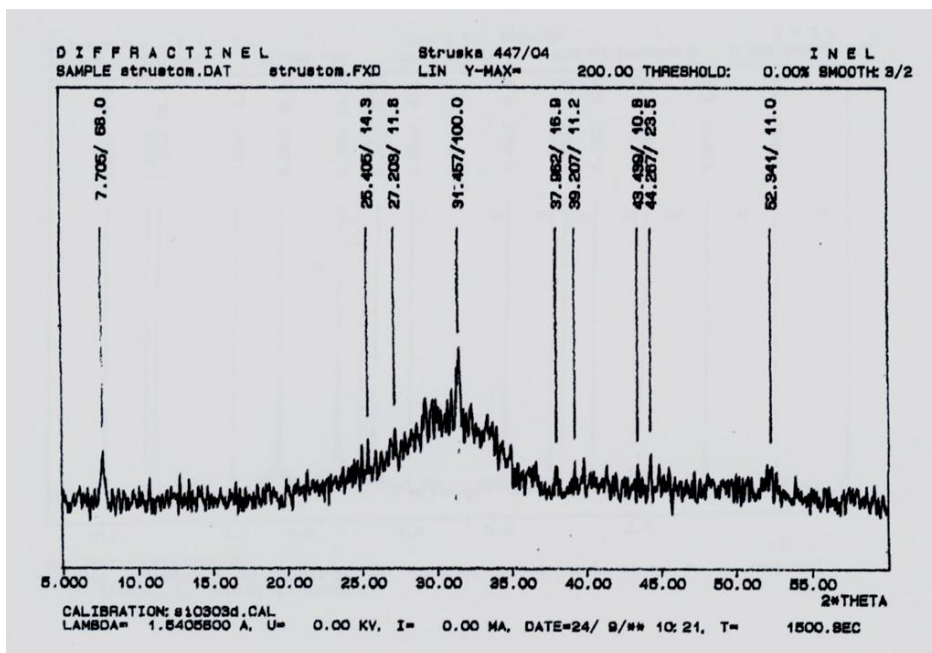
- granulovaná vysokopeční struska z firmy ArcelorMittal a.s., Ostrava, mletá ve ve firmě Kotouč Štramberk, dále vzorek nemleté GVS ze stejného zdroje
- elektrárenský popílek z elektrárny ČEZ, a.s. Dětmovice
- roztok vodního skla od prodejce KITTFORT Praha s.r.o.
- pevný metakřemičitan sodný od firmy PENTA.

Na vstupních surovinách, tedy na GVS a EP, byla provedena analýza chemického a fázového složení v laboratoři Centra nanotechnologií VŠB-TU Ostrava na rtg fluorescenčním spektrometru typu SPECTRO, XRD práškovém rentgenovém difraktometru Bruker D8 Advance.

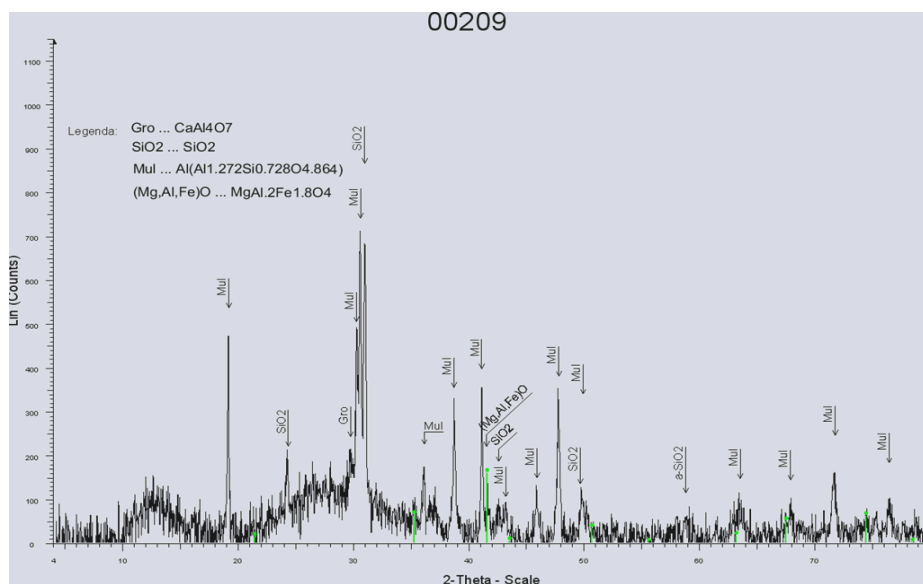
Výsledné difraktogramy jsou znázorněny na obrázku 40 a 41. Po vyhodnocení lze jednoznačně říci, že jak popílek, tak i GVS obsahují skelnou fázi, která je nutným vstupním

parametrem pro jejich alkalickou aktivaci. Z menší četnosti difrakcí lze vyvodit, že v GVS je obsah skelné fáze vyšší. U popílku byly identifikovány také tyto fáze: mullit, křemen a snad CaAl_4O_7 .

Z výsledků RTG difrakční analýzy je možno předpokládat, že díky vysokému podílu skelné fáze, u těchto vstupní surovin, lze očekávat dobré pucolánové vlastnosti.



Obr. 40 RTG analýza granulované vysokopecní strusky



Obr. 41 RTG analýza elektrárenského popílku

7.1.1 Granulovaná vysokopecní struska (GVS)

Hlavní surovinou je granulovaná vysokopecní struska z firmy ArcelorMittal a.s. Ostrava, granulovaná přímo v závodě. Semletí bylo provedeno firmou Kotouč Štramberk, spol. s r.o. Měrný povrch použité strusky je $380 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Chemické složení použité strusky udává (tab. 6).

Tabulka 6 Chemické složení použité granulované vysokopecní strusky

Složka	(hm.%)	Složka	($\mu\text{g/g}$)
CaO	$37,74 \pm 0,05$	Cr	$21,8 \pm 1,6$
MgO	$12,09 \pm 0,14$	As	$< 0,1$
SiO ₂	$41,86 \pm 0,09$	Cu	$2,1 \pm 0,5$
Al ₂ O ₃	$5,74 \pm 0,05$	Co	$3,3 \pm 1,6$
Fe ₂ O ₃	$0,21 \pm 0,001$	Zn	$7,6 \pm 0,4$
TiO ₂	$0,18 \pm 0,003$	Pb	$6,4 \pm 0,7$
K ₂ O	$0,35 \pm 0,007$	Sr	$404,4 \pm 1,0$
Na ₂ O	$1,06 \pm 0,30$	Hg	$< 1,8$
P ₂ O ₅	$0,04 \pm 0,004$	Bi	$< 1,4$
SO ₃	$1,22 \pm 0,006$	V	$17,9 \pm 6,3$

7.1.2 Elektrárenský popílek

Při experimentech je použit elektrárenský popílek ze společnosti ČEZ, a.s. Elektrárna Dětmarovice. Měrný povrch nemletého popílku je $365 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Chemické složení bylo určeno RTG fluorescenční analýzou v Centru nanotechnologií VŠB-TU (tab. 7).

Tabulka 7 Chemické složení elektrárenského popílku

Složka	(hm.%)	Složka	($\mu\text{g/g}$)
CaO	$3,40 \pm 0,01$	Cr	$138,2 \pm 2,0$
MgO	$3,00 \pm 0,10$	As	$10,4 \pm 0,8$
SiO ₂	$50,39 \pm 0,11$	Cu	$93,2 \pm 1,7$
Al ₂ O ₃	$27,85 \pm 0,11$	Co	$25,0 \pm 8,7$
Fe ₂ O ₃	$7,90 \pm 0,01$	Zn	$145,9 \pm 1,6$
TiO ₂	$0,95 \pm 0,003$	Pb	$75,0 \pm 1,3$
K ₂ O	$2,36 \pm 0,008$	Sr	$322,2 \pm 1,0$
Na ₂ O	$0,67 \pm 0,01$	Hg	$< 2,0$
P ₂ O ₅	$0,31 \pm 0,006$	Bi	$< 1,7$
SO ₃	$0,81 \pm 0,007$	V	$163,3 \pm 6,7$

7.1.3 Volba aktivátorů

Latentně hydraulické látky můžeme aktivovat různými druhy alkalických aktivátorů lišících se složením i skupenstvím. Nejběžněji jsou používané kapalné alkalické aktivátory, protože díky jejich působení hmoty takto aktivované dosahují příznivých a ověřených výsledků. Pro tyto experimenty byly vybrány dva druhy aktivátorů: vodní sklo a pevný Na₂SiO₃. Účinek vodního skla ve směsích je předmětem mnoha studií. Převážný podíl publikací se zaměřuje na použití kapalného alkalického aktivátoru-vodního skla, srovnání s pevným aktivátorem byl jeden z cílů této práce.

K aktivaci hydraulických vlastností směsí popílku různé granulometrie a GVS je nutné, aby použitý roztok metakřemičitanu sodného - vodní skl byl upraven na požadovaný silikátový modul. Pro tuto práci byl upraven na $M_S=1$. Abychom docílili požadovaného silikátového modulu, je nutný výpočet úpravy.

Vodní sklo pochází od prodejce KITTFORT Praha s.r.o.. Pro roztok tohoto vodního skla byly stanoveny tyto charakteristiky:

Hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1390
Obsah alkálií přepočtený na Na_2O (hm. %)	9,04
Obsah SiO_2 (hm.%)	28,80

Hustota byla změřena hustoměrem a chemická analýza byla provedena v souladu s normou [69].

7.1.4 Úprava silikátového modulu

Silikátový modul původního vodního skla (hmotnostně)

$$\overline{M}_s = \frac{\text{hm. \% SiO}_2}{\text{hm. \% Na}_2\text{O}} = \frac{28,80}{9,04} = 3,186 \quad (32)$$

Silikátový modul (molově) – $M_{\text{SiO}_2} / M_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,969$

$$M_s = \frac{\overline{M}_s}{0,969} = \frac{3,186}{0,969} = 3,29 \quad (33)$$

K dispozici je tedy vodní sklo o $M_s = 3,29$ a 50 %-ní roztok NaOH. Cílem je připravit alkalický aktivátor o $M_s = 1,00$.

Stávající hmotnost Na_2O ve 100 cm^3 vodního skla o $M_s = 3,29$:

$$m(\text{Na}_2\text{O})_{\text{VS}} = w(\text{Na}_2\text{O})_{\text{VS}} \cdot \rho_{\text{VS}} \cdot V_{\text{VS}} \quad (\text{g}) \quad (34)$$

kde $w(\text{Na}_2\text{O})$ je hmotnostní zlomek Na_2O ve vodním skle a ρ_{VS} je hustota roztoku.

$$m(\text{Na}_2\text{O})_{\text{VS}} = 0,0904 \cdot 1,390 \cdot 100 = 12,57 \quad (\text{g})$$

Stávající hmotnost SiO_2 ve 100 cm^3 vodního skla o $M_s = 3,29$:

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{VS}} = w(\text{SiO}_2)_{\text{VS}} \cdot \rho_{\text{VS}} \cdot V_{\text{VS}} \quad (\text{g}) \quad (35)$$

kde $w(\text{SiO}_2)_{\text{VS}}$ je relativní hmotnostní zlomek SiO_2 ve vodním skle

$$m(\text{SiO}_2)_{\text{VS}} = 0,2880 \cdot 1,390 \cdot 100 = 40,03 \quad (\text{g})$$

Hmotnost Na_2O ve 100 cm^3 požadovaného alkalického aktivátoru o $M_s = 1,00$ bude:

$$m(\text{Na}_2\text{O})_A = \frac{m(\text{SiO}_2)}{\overline{M}_{s(A)}} = \frac{m(\text{SiO}_2)_A}{M_{s(A)} \cdot \frac{M(\text{SiO}_2)}{M(\text{Na}_2\text{O})}} \quad (\text{g}) \quad (36)$$

kde \overline{M}_s je silikátový modul vyjádřený hmotnostně

M_s - silikátový modul vyjádřený molárně

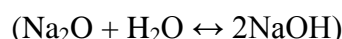
$$m(\text{Na}_2\text{O})_A = \frac{40,03}{1,00 \cdot 0,969} = 41,31 \quad (\text{g})$$

Množství Na_2O vyjádřené hmotnostně, které je potřeba přidat k stávajícímu množství Na_2O na 100 cm^3 vodního skla, aby vznikl aktivátor požadované kvality ($M_s = 1,00$):

$$m(\text{Na}_2\text{O})_X = m(\text{Na}_2\text{O})_A - m(\text{Na}_2\text{O})_{\text{VS}} \quad (\text{g}) \quad (37)$$

$$m(\text{Na}_2\text{O})_X = 41,31 - 12,57 = 28,75 \quad (\text{g})$$

Obsah Na_2O v 50 %-ním roztoku NaOH :



$$w(\text{Na}_2\text{O}/\text{NaOH}) = \frac{M(\text{Na}_2\text{O})}{2 \cdot M(\text{NaOH})} \cdot 0,5 \quad (1) \quad (38)$$

$$w(\text{Na}_2\text{O}/\text{NaOH}) = \frac{61,979}{2 \cdot 39,997} \cdot 0,5 = 0,3874 \quad (1)$$

Množství 50 %-ního roztoku NaOH vyjádřené hmotnostně, které je potřeba přidat k 100 cm^3 VS, aby bylo vneseno chybějící $m(\text{Na}_2\text{O})_X$:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{O})}{w(\text{Na}_2\text{O}/\text{NaOH})} \quad (\text{g}) \quad (39)$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{28,75}{0,3874} = 74,21 \quad (\text{g})$$

Množství 50 %-ního roztoku NaOH ($\rho = 1,55 \text{ g.cm}^{-3}$) vyjádřené objemově, které je potřeba přidat ke 100 cm^3 VS, aby bylo vneseno chybějící $m(\text{Na}_2\text{O})_X$:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{\rho(\text{NaOH})} \quad (\text{cm}^3) \quad (40)$$

$$V(\text{NaOH}) = \frac{74,21}{1,55} = 47,87 \quad (\text{cm}^3)$$

Ke 100 cm^3 původního vodního skla o $M_s = 3,29$ se musí přidat $47,87 \text{ cm}^3$ 50 %-ního roztoku NaOH , tím se připraví aktivátor s $M_s = 1,00$.

7.1.4.1 Vypočet dávky kapalného aktivátoru

Celkový obsah vnesených alkálií byl zvolen na úrovni 5 % Na_2O na 100 g suchých složek vyjádřený v gramech:

$$m(\text{Na}_2\text{O})_B = p \cdot 0,01 \cdot m_{\text{SS}} \quad (\text{g}) \quad (41)$$

kde p je procentuální obsah Na_2O (%)
 m_{SS} - hmotnost suchých složek (g)

$$m(\text{Na}_2\text{O})_{\text{B}} = 5 \cdot 0,01 \cdot 100 = 5 \quad (\text{g})$$

hmotnostní zlomek Na_2O v aktivátoru je:

$$w_{\text{N/A}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{O})_{\text{A}}}{(V \cdot \rho)_{\text{VS}} + (V \cdot \rho)_{\text{NaOH}}} \quad (1) \quad (42)$$

$$w_{\text{N/A}} = \frac{41,31}{(100 \cdot 1,390) + (47,87 \cdot 1,55)} = 0,1938 \quad (1)$$

$$m_{\text{A}} = \frac{m(\text{Na}_2\text{O})_{\text{B}}}{w_{\text{N/A}}} \quad (\text{g}) \quad (43)$$

$$m_{\text{A}} = \frac{5}{0,1938} = 25,80 \quad (\text{g})$$

Pro dodržení dávky 5 hm.% Na_2O je potřeba ke 100 g suché směsi přidat 25,80 g alkalického aktivátoru. Aktivátor se dávkuje objemově:

$$V_{\text{A}} = \frac{m_{\text{A}}}{\rho_{\text{A}}} \quad (\text{cm}^3) \quad (44)$$

Potřebná hustota se vypočítá aditivně ze zastoupení a hustot původního VS a roztoku NaOH:

$$\rho_{\text{A}} = w_{\text{VS/A}} \cdot \rho_{\text{VS}} + w_{\text{NaOH/A}} \cdot \rho_{\text{NaOH}} \quad (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad (45)$$

$$(V \cdot \rho)_{\text{VS}} + (V \cdot \rho)_{\text{NaOH}} = 100 \cdot 1,390 + 47,87 \cdot 1,55 = 213,1985 \quad (\text{g})$$

$$w_{\text{VS}} = \frac{100 \cdot 1,390}{213,1985} = 0,652 \quad (1)$$

$$w_{\text{NaOH/A}} = \frac{47,87 \cdot 1,55}{213,1985} = 0,348 \quad (1)$$

$$\rho_{\text{A}} = 0,652 \cdot 1,390 + 0,348 \cdot 1,55 = 1,446 \quad (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

$$V_{\text{A}} = \frac{m_{\text{A}}}{\rho_{\text{A}}} = \frac{25,80}{1,446} = 17,84 \quad (\text{cm}^3) \quad (46)$$

Na 100 g suché směsi GVS a popílku je potřeba přidat $17,85 \text{ cm}^3$ alkalického aktivátoru o $M_{\text{S}} = 1,00$, aby dávka Na_2O byla 5 hm.%.

7.1.4.2 Výpočet dávky pevného Na₂SiO₃

Analýza Na₂SiO₃: (dle dodavatele PENTA)

Na₂O = 50,3 hm. %

} 97,0 = 1,00 (1)

SiO₂ = 46,7 hm. %

Silikátový modul (molově):

$$M_s = \frac{n_{SiO_2}}{n_{Na_2O}} = \frac{\left(\frac{m}{M}\right)_S}{\left(\frac{m}{M}\right)_N} = \frac{m_s \cdot M_N}{m_N \cdot M_s} \quad (47)$$

$$M_s = \frac{46,7 \cdot 61,98}{50,3 \cdot 60,08} = 0,96$$

hmotnostní zlomek Na₂O v aktivátoru je:

$$w_N = \frac{m_N}{m_N + m_s} = \frac{50,3}{50,3 + 46,7} = 0,5185 \quad (1) \quad (48)$$

Celkový obsah vnesených alkálií byl zvolen na úrovni 5 % Na₂O na 100 g suchých složek.

97 g Na₂SiO₃.....50,3 g Na₂O

x g Na₂SiO₃.....5,0 g Na₂O

$$x = \frac{97 \cdot 5}{50,3} = 9,64 \quad (\text{g}) \text{ Na}_2\text{SiO}_3$$

Pro dodržení dávky 5 % Na₂O je potřeba ke 100 g suché směsi přidat 9,64 g pevného Na₂SiO₃ jako alkalického aktivátoru.

7.2 Metody hodnocení surovin a produktů

Mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti surovin a zkušebních vzorků byly podrobeny analýzám, které přispívají k vyhodnocení jejich vlastností. Souhrn metod určujících vlastnosti surovin a pojiv:

- stanovení granulometrického složení,
- měrný povrch podle Blaina,
- stanovení hustoty,
- objemová hmotnost (OH),
- pevnost v tlaku (PTL),
- stanovení ztráty žiháním (ZH),
- odolnost proti korozi,

- mikroskopický rozbor,
 - konfokální laserový skenovací mikroskop
 - skenovací elektronový mikroskop
- RTG difrakční fázová analýza,
- DTA + TG analýza.

7.2.1 Stanovení granulometrie u vstupních surovin

Granulometrie se stanovovala u popílku jak původního, tak u popílků přemletých v: laboratorním vibračním mlýnu (LVM) 2.5, 5 a 7.5 minuty u experimentů 1, laboratorním bubnovém mlýnu (LBM) 10 a 30 minut u experimentů 2, dále byla u experimentů 3 stanovena granulometrie u GVS mleté v (LVM) po dobu 2, 2.5 a 5 minut, 25 a 70 minut mleté v provozním bubnovém mlýnu (PBM). Pro experimenty 4 byly popílků mlety 10 a 30 minut v (PBM).

Granulometrický rozbor byl proveden v Laboratoři sypkých hmot (Strojní fakulta VŠB-TU) na laserovém analyzátoru FRITSCH.

7.2.2 Stanovení měrného povrchu

U všech vstupních surovin: GVS, EP původního a mechanicky aktivovaného (mletého) se stanovil měrný povrch podle Blaina. Měrný povrch je celkový otevřený povrch prášku nebo porézní látky. Vyjadřuje se v plošné jednotce vztažené na jednotku hmotnosti. Měrný povrch je vlastností pevných látek, která charakterizuje jemnost materiálu.

V praxi se nejvíce používá metoda podle Blaina, která je v ČR normovanou zkouškou (ČSN EN 196 – 6) pro posuzování jemnosti cementu. Je vhodná k měření vnějších povrchů v rozsahu 150 až 900 m².kg⁻¹. Blainova metoda je založená na propustnosti plynu porézní vrstvou práškové látky. Její princip spočívá ve stanovení rychlosti průchodu vzduchu vzorkem s danou pórovitostí a rozměrem. Čím je vzorek jemnější, tím déle trvá, než se hladina v manometrické trubici ustálí, vzorek klade větší odpor. To znamená, že měrný povrch vzorku s jemností roste a tím klesá jeho propustnost.

Pyknometrické stanovení hustoty standardu a vzorku se počítá podle vzorce:

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 + m_1 - m_2} \cdot \rho_{liq.} \quad (\text{g.cm}^{-3}) \quad (49)$$

kde ρ je hustota vzorku (g.cm⁻³),

- $m_1 = m_{\text{pyknometr} + \text{vzorek}} - m_{\text{suchý pyknometr}}$ (g),
- $m_2 = m_{\text{pyknometr} + \text{vzorek} + \text{voda}}$ (g),
- $m_3 = m_{\text{pyknometr} + \text{voda}}$ (g).

Pro stanovení měrného povrchu vzorků strusky je třeba vypočítat navážku vzorku strusky a standardu podle vztahu:

$$m = e \cdot \rho \cdot V \quad (\text{g}) \quad (50)$$

kde e je pórovitost vytvořeného lože = 0,500,
 V - objem lože = 1,818 (cm³),
 ρ - hustota vzorku standardu, která byla zjištěna pyknometricky.

Vypočtené množství vzorku standardu a strusky se naváží vždy dvakrát pro m_1 a dvakrát pro m_2 na analytických vahách.

Použitý standard byl:

Mletý písek – standard pro stanovení měrného povrchu, Výzkumný ústav stavebních hmot a.s.

Datum přípravy: 2009

Hustota: $2652 \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$

Měrný povrch: $282 \pm 3 \text{ (m}^2.\text{kg}^{-1}\text{)}$

Pro každý vzorek byl čas propustnosti měřen dvakrát. Pro výpočet se použila průměrná hodnota těchto dvou časů.

Výpočet měrného povrchu vzorku strusky se provede podle vztahu [2]:

$$S = \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_0}} \cdot S_0 \quad (\text{cm}^2.\text{g}^{-1}) \quad (51)$$

kde ρ je hustota strusky (g.cm^{-3}),
 ρ_0 - hustota standardu (g.cm^{-3}),
 S_0 - měrný povrch standardu ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$),
 t_0 - čas vyrovnaní menisku na manometrické trubici při měření standardu (s),
 t - čas vyrovnaní menisku na manometrické trubici strusky při vzorku (s).

Druhý způsob, kterým byl měřen měrný povrch byla metoda adsorbční. Měrný povrch byl vypočten z adsorpční izotermy plynného dusíku na pevném povrchu vzorku metodou BET. Tato metoda je založena na adsorpci plynů na povrchu práškových částic. Základem této metody je snaha pokrýt povrch práškového vzorku o hmotnosti m mono-molekulární vrstvou molekul plynu. Jednotky jsou m^2/g . Tato metoda je nejspolehlivější metodu měření povrchu. Při této metodě mohou být měřicí plyny kromě dusíku také argon nebo krypton. Měření probíhalo na přístroji Sorptomatic 1990, výrobce Thermo Finnigan, Itálie na Katedře analytické chemie, VŠB-TU Ostrava.

7.2.3 Stanovení hustoty

Hustota je jednou ze základních materiálových charakteristik. Její velikost je ovlivňována jednak chemickým složením, ale také vnitřními poruchami zejména makroskopickými (staženiny, vnitřní póry, plynové bubliny). Běžně se využívá celá řada experimentálních metod pro stanovení hustoty.

Hustota elektrárenských popílků byla stanovena na Katedře analytické chemie a zkoušení materiálu na přístroj Pycnomatic ATC - heliový pyknometr, výrobce Thermo Finnigan, Itálie. Heliový pyknometr umožňuje měření objemu a skutečné hustoty pevných objektů, bez poškození vzorků.

$$\rho_H = \frac{m}{V} \quad (\text{kg.m}^{-3}) \quad (52)$$

kde m je hmotnost vzorku (kg)
 V - objem vzorku (m^3)

7.2.4 Stanovení objemové hmotnosti

Objemová hmotnost se stanoví vážením na analytických vahách a měřením rozměrů vzorků.

$$OH = \frac{m}{V} \quad (\text{kg.m}^{-3}) \quad (53)$$

kde m je hmotnost vzorku (kg)
 V - objem vzorku (m^3)

7.2.5 Stanovení pevnosti v tlaku

Pevnost v tlaku se stanovila na vysoce moderním lisu od BRIO Hranice s.r.o, (laboratorní lis, compact LLB1) s možností plynulého zatěžování na vzorcích ve zvolených dobách (obr. 42). Hodnoty na lisu jsou uváděny jak v kN tak v MPa s přesností na dvě desetinná místa.

$$PTL = \frac{F}{S} \quad (\text{MPa}) \quad (54)$$

kde F je síla potřebná k porušení vzorku (N)
 S - zatěžovaná plocha (mm^2)



Obr. 42 Laboratorní lis pro měření pevnosti v tlaku

7.2.6 Stanovení ztráty sušením (žiháním)

Stanovení ztráty sušením bylo provedeno na vybraných vzorcích. Vzorky vyjmuté z vlhkého prostředí byly zváženy a změřeny. První žihání bylo provedeno při teplotě 100°C , vzorky se opět změřily a zvážily. Další žihání proběhla při teplotách 200°C a 300°C . Změna hmotnosti ZH se vypočte podle vzorce:

$$ZH = m_p - m_s \quad (\text{kg}) \quad (55)$$

kde m_s je hmotnost vysušeného vzorku
 m_p - hmotnost původního vzorku

7.2.7 Stanovení odolnosti proti korozi

Korozní zkoušky byly vystaveny celkově 2 série směsí: série typu K-I. v korozním prostředí: destilovaná voda, 0.5%-ní HCl a 3%-ní Na_2SO_4 ; série typu K-II. v korozním prostředí: destilovaná voda a 10%-ní KOH.

Korozní zkoušky byly započaty po 28 dnech hydratace u všech sérií K I-II. Vzorky byly vždy před uložením do korozních roztoků zváženy. Korozní roztoky byly každých 14 dní měněny. Hmotnostní úbytky se sledovaly u každé zkoušené směsi. Tabulka 52 udává přehled jednotlivých typů sérií a připravených směsí.

7.2.8 RTG difrakční fázová analýza

RTG difrakční analýza se využívá k fázové analýze krystalických látek. RTG záření vzniká dopadem elektronů, emitovaných žhavenou katodou a urychlených vysokým napětím, na anodu (antikatodu) v evakuovaném prostoru. Charakteristické RTG záření se následně monochromatizuje.

Každá krystalická látka má jedinečnou strukturu (velikost buňky, polohy a druhy atomů), a proto zcela charakteristický rentgenový difrakční obraz představovaný souborem hodnot mezirovinných vzdáleností d_{hkl} a relativních intenzit I/I_0 . Soubor hodnot d_{hkl} a I_{rel} jednoznačně určuje krystalickou látku.

Ve vícefázovém vzorku, obsahujícím více krystalických látek, poskytuje každá z přítomných látek nezávislý difrakční záznam v polohách maxim, přičemž intenzity jsou závislé na poměrném obsahu látky ve směsi [99].

Na vybraných vzorcích po 28 dnech hydratace byla provedena analýza fázového složení v laboratoři Centra nanotechnologií VŠB-TU Ostrava na práškovém rentgenovém difraktometru Bruker D8 Advance [84].

Provozní parametry difraktometru:

- použité záření $Co_{K\alpha}$
- rychlost posunu goniometru $2^\circ \text{min}^{-1}/2\theta$

7.2.9 Analýza na laserovém skenovacím konfokálním mikroskopu

Stanovení velikosti a tvaru částic se provádělo v laboratořích CPIT VŠB-TU Ostrava konkrétně v laboratoři SIMD (Laboratoř integrity konstrukcí a designu materiálu) na laserovém skenovacím konfokálním mikroskopu LSKM) konkrétně na přístroji Olympus LEXT OLS 3100.

Tento přístroj umožňuje sub-mikronové zobrazení povrchů materiálů s rozlišením 120 nm a se schopností přesného 3D měření. Rozsah zvětšení se pohybuje v rozmezí 120 až 14400krát. Mikroskop využívá laserový paprsek o vlnové délce 408 nm opticky uzpůsobený pro tuto vlnovou délku tak, aby se optimalizovala kvalita zobrazení a omezily se případné odchylky.

Vybrané vzorky byly napřed rozmíchány v acetonu pro jasnější mikroskopické zobrazení a na laboratorním sklíčku byly umístěny pod mikroskop. Pozorování na monitoru počítače probíhá v reálném čase. Na laserovém skenovacím konfokálním mikroskopu, který byl použit pro získání mikrostruktury zrn, je možné submikronové zobrazení povrchů materiálů se schopností přesného 3D měření.

7.2.10 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronová mikroskopie je metoda umožňující studium mikrostruktury zkoumaných objektů. Mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou dále urychlovány k anodě. Svazek je fokusován vhodně upraveným elektrickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem, aby bylo dosaženo

požadovaného zvětšení. Elektronový svazek vytváří obraz interakcemi s pozorovaným preparátem [100].

U SEM primární elektrony dopadají na pozorovaný preparát a interakcí s hmotou vyražejí ze vzorku elektrony. Rozlišovací schopnost u SEM do značné míry závisí na průměru zfokusovaného svazku primárních elektronů dopadajících na povrch preparátu a hodnota tohoto průměru je zase výrazně ovlivněna průměrem katody. Hlavním úkolem soustavy elektromagnetických čoček v SEM je co nejvíce zmenšit průměr svazku elektronů, které dopadají na povrch preparátu.

Elektrony vytvořené primárním elektronovým paprskem dopadající na vzorek v mikroskopu, jsou detekovány jako elektrické signály. V televizní obrazovce jsou primární elektrony přeměněny na světlo a vytvářejí obraz na luminiscenční vrstvě při nárazu elektronou do vzorku (preparátu) nastává několik jevů. Pět z těchto jevů se využívá při běžné SEM:

- a) vzorek emituje sekundární elektrony,
- b) některé z primárních elektronů jsou odraženy (zpětně rozptýlené elektrony),
- c) elektrony jsou vzorkem pohlceny (absorbovány),
- d) vzorek emituje rentgenové záření (paprsky X),
- e) vzorek světla někdy emituje fotony světla.

Všechny tyto jevy spolu souvisejí a všechny jsou závislé na topografii (tvaru povrchu) vzorku, atomovém čísle a chemickém stavu vzorku. Počet zpětně rozptýlených elektronů, sekundární elektrony a absorbované elektrony v každém bodě vzorku závisí na tvaru povrchu vzorku mnohem více než ostatních zmíněných vlastnostech. Z toho důvodů jsou tyto tři jevy hlavně využívány pro zobrazení povrchu vzorku [100].

Popílký byly analyzovány v Centru nanotechnologií VŠB-TU Ostrava na skenovacím elektronovém mikroskopu XL30 PHILIPS.

7.2.11 Diferenční termická analýza a termogravimetrická analýza

Hlavní obor využití diferenční termické analýzy (DTA) a termogravimetrie (TG) je identifikace látek, kvantitativní analýza, reakční kinetika a sledování technologických procesů.

Princip metody DTA je v měření rozdílů teploty zkoumaného vzorku a srovnávacího (referenčního) vzorku, tj. vzorku látky, ve které neprobíhají žádné reakce. Vzorky jsou vystaveny stejnému teplotnímu režimu. Umístěny jsou ve společné pídce pokud možno tak, aby podmínky pro přestup tepla byly u obou vzorků zcela shodné. Teplotní difference v obou vzorcích se měří termočlánky, jejichž termoelektrické napětí se plynule registruje během pravidelného stoupání teploty. Kromě teplotní difference je nutno zaznamenávat i teplotu vzorků. Sledovanou veličinou je u DTA teplotní rozdíl vzorku proti referenčnímu vzorku [1].

Termogravimetrie je metoda, při které se měří hmotnost zkoumaného vzorku jako funkce teploty, přičemž zkoumaný vzorek je vystaven známému teplotnímu režimu. Termogravimetrická křivka zaznamenává jen reakce, při kterých dochází ke změně hmotnosti vzorku. Sledovanou veličinou TG jsou hmotnostní změny vzorku. TG se dá kvantitativně přímo využít k jednoduchému vyhodnocení obsahu některých látek ve směsi, k stanovení stupně rozkladu nebo dehydratace materiálů apod. Kelímek se vzorkem je na jedné straně vah a změna hmotnosti vzorku se zjišťuje váhami, které jsou mimo pec. DTA a TG se provádějí na kombinovaném přístroji, který měří simultánně [1].

DTA a TG analýza byla provedena na Katedře slévárenství VŠB-TU Ostrava užitím simultánního přístroje NETZSCH s maximální teplotou ohřevu 1500°C.

7.3 Příprava a složení směsí

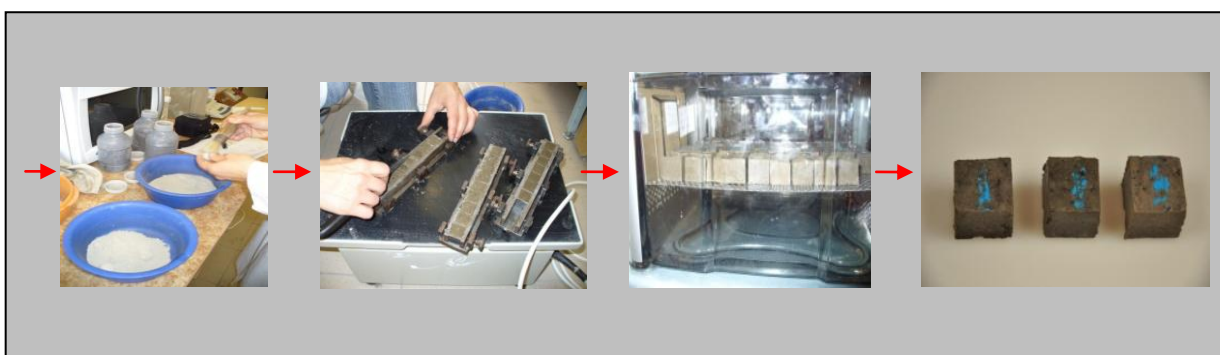
K alkalické aktivaci bylo připraveno 34 hlavních typů směsí + další doplňující. Základem těchto směsí byly GVS a EP ve stanovených podílech, které se lišily způsobem mletí, typem alkalického aktivátoru a množstvím vody. Tyto vzorky se lišily také rozdílnou dobou mletí, tedy kvalitou popílku.

Dříve než byly směsi (GVS+EP) aktivovány, byly složky homogenizovány v homogenizačním mlýnu. Takto byly upravovány všechny směsi, navíc pokud se do směsi přidával pevný alkalický aktivátor, byl společně homogenizován s GVS a EP.

K homogenizovaným směsím GVS a EP byl přidáván alkalický aktivátor. Alkalický aktivátor byl přidáván v množství vnášejícím 5 hm. % Na_2O na 100 g suché směsi, tj. 19,3 ml na 100g suchých složek vodního skla s upraveným silikátovým modulem $M_s=1$ a 9,64 g pevného Na_2SiO_3 jako alkalického aktivátoru. Směs s alkalickým aktivátorem byla důkladně promíchána a to tak, aby byla v kontaktu všechna zrna směsi s aktivátorem. Destilovaná voda se přidávala dle konzistence směsi.

Připravené směsi se naplnily do pečlivě připravených, čistých a naolejovaných, kovových forem o velikosti 20 x 20 x 20 mm jednotlivých vzorků. Zároveň se setřásáním směsi na vibračním stole odstranily z formy přebytky směsi, formy se pečlivě zarovnal a také bylo snahou odstranit vzduchové bubliny.

Takto upravené formy byly označeny a uloženy ve vlhkém prostředí na 24 hodin, nadhladinou vody, při teplotě laboratoře. Po 24 hodinách byly vzorky vyjmuty z forem a uloženy do vakuových hydratačních boxů k dalšímu procesu hydratace. Ve stanovených termínech byly vzorky vyjmuty a prováděly se základní zkoušky vzorků.



Obr. 43 Schéma přípravy vzorků: míchání, vibrování, hydratace, vzorky

Tabulka 8 Přehled připravených vzorků pro sérii experimentů 1, 2, 3 a 4

Typ série	Označení směsí	Typ aktivátoru	Poměr (%)		Doba mletí EP (minuty)	Typ mlýnu	
			GVS	EP			
A	A1/0	kapalný	70	30	0	laboratorní vibrační mlýn (LVM)	
	A1/2.5				2.5		
	A1/5				5		
	A1/7.5				7.5		
	A2/0	pevný			0		
	A2/2.5				2.5		
	A2/5				5		
	A2/7.5				7.5		
B	B1/0	kapalný	85	15	0		
	B1/2.5				2.5		
	B1/5				5		
	B1/7.5				7.5		
	B2/0	pevný			0		
	B2/2.5				2.5		
	B2/5				5		
	B2/7.5				7.5		
S	S1	kapalný	100	-	-	-	
	S2	pevný					
N	N1/0	kapalný	95	5	-	-	
	N2/0		85	15			
	N3/0		70	30			
K	K1/10		95	5	10	laboratorní bubnový mlýn (LBM)	
	K2/10		85	15			
	K3/10		70	30			
L	L1/30		95	5	30		
	L2/30		85	15			
	L3/30		70	30			
X	X/0	kapalný	70	30	-		provozní bubnový mlýn (PBM)
	X/10				10		
	X/30				30		
G	1PBM	kapalný	100	-	70	provozní bubnový mlýn (PBM)	
	2PBM				25		
	3PBM						
	4PBM				2	laboratorní vibrační mlýn (LVM)	
	1LVM						

7.3.1 Návrh poměru GVS/EP připravovaných směsí

Na základě rešeršní části, ale i předchozích zkušeností s přípravou geopolymerních materiálů, bylo třeba navrhnout optimální poměr použitých složek. Následující výpočet stručně popisuje navržené poměry složek připravovaných směsí.

Výpočet chemického složení připravených směsí

Tabulka 9 Chemické složení složek směsí

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
GVS	37,74	12,09	41,86	5,74	1,06
EP	3,40	3,00	50,39	27,85	0,67
Kapalný aktivátor (vodní sklo)	-	-	28,80	-	9,04
Pevný aktivátor (Na₂SiO₃)	-	-	46,7	-	50,3

Každá surovinová směs bude mít obsah SiO₂ daný součtem obsahů SiO₂ ve 100 g suchých složek (GVS, EP) podle jejich zastoupení ve směsi a obsahem SiO₂, který se vnese dávkou aktivátoru.

Obsah SiO₂ v dávce kapalného aktivátoru:

původní vodní sklo (VS) má $\rho = 1390 \text{ kg.m}^{-3}$, ve 100 cm³ obsahuje:

$$m_{S(VS)} = 0,2880 * 1,390 * 100 = 40,03 \text{ g SiO}_2$$

$$m_{N(VS)} = 0,0904 * 1,390 * 100 = 12,56 \text{ g Na}_2\text{O}$$

Aktivátor A s Ms=1,00 bude mít obsah Na₂O:

$$m_{N(A)} = \frac{\text{-----}}{\text{-----}} \text{ Na}_2\text{O}$$

Tento aktivátor se připraví ze 100 cm³ původního VS (s $\rho = 1390 \text{ kg.cm}^{-3}$) a 47,87 cm³ původního 50%-ního roztoku NaOH (s $\rho = 1550 \text{ kg.m}^{-3}$) - viz. kap. 1.1.3. Hmotnostní zlomek Na₂O v aktivátoru A:

$$w_{N(A)} = \frac{\text{-----}}{\text{-----}}$$

Aktivátor se přidával v množství vnášejícím 5,0 hm.% Na₂O vzhledem k suchým složkám, tj. ke 100 g suchých složek se přidá:

Tento aktivátor má hmotnostní zlomek SiO₂

Na každých 100 g suchých složek se aktivátorem vnese $25,80 \cdot 0,135 = 3,48$ g SiO₂

Chemické složení směsí (oxidy SiO₂, CaO, Al₂O₃)

1) GVS

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2: & \quad 100 \text{ g GVS} * \quad + 25,80 \text{ g akt} \\ & \quad 100 * 0,4186 + 25,80 * 0,135 = 45,34 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{CaO:} \quad 100 \text{ g GVS} * \quad = 100 * 0,3774 = 37,74 \text{ g}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \quad 100 \text{ g GVS} * \quad = 100 * 0,0574 = 5,74 \text{ g}$$

Přehlednější vyjádření zastoupení oxidů se získá přepočtem na jejich 100%:

$$\Sigma \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 88,82 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} 88,82 \text{ g} \dots\dots\dots 100\% \dots\dots \text{a podíly oxidů jsou: } & \text{SiO}_2 = 51,05\% \\ & \text{CaO} = 42,49\% \\ & \text{Al}_2\text{O}_3 = 6,46\% \end{aligned}$$

2) GVS s 15% EP

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2: & \quad 100 \text{ g GVS} * \quad + 15 \text{ g EP} * \quad + 25,80 \text{ g akt} * \\ & \quad 85 * 0,4186 + 15 * 0,5039 + 3,48 = 46,62 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{CaO:} \quad 85 * 0,3774 + 15 * 0,034 = 32,59 \text{ g}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \quad 85 * 0,057 + 15 * 0,2785 = 9,06 \text{ g}$$

Přehlednější vyjádření zastoupení oxidů se získá přepočtem na jejich 100%:

$$\Sigma \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 88,27 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} 88,27 \text{ g} \dots\dots\dots 100\% \dots\dots \text{a podíly oxidů jsou: } & \text{SiO}_2 = 52,82\% \\ & \text{CaO} = 36,26\% \\ & \text{Al}_2\text{O}_3 = 10,26\% \end{aligned}$$

3) GVS s 30% EP

$$\text{SiO}_2: 70 \text{ g GVS} * + 30 \text{ g EP} * + 3,84 \text{ g} \\ 70*0,4186 + 30*0,5039 + 3,48 = 47,90 \text{ g}$$

$$\text{CaO}: 70*0,3774 + 30*0,0340 = 27,44 \text{ g}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 70*0,0574 + 30*0,2785 = 12,38 \text{ g}$$

Přehlednější vyjádření zastoupení oxidů se získá přepočtem na jejich 100%:

$$\Sigma \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 87,72 \text{ g}$$

$$88,72\text{g} \dots\dots\dots 100\% \dots\dots \text{a podíly oxidů jsou: } \text{SiO}_2 = 54,61\%$$

$$\text{CaO} = 31,28\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 14,11\%$$

Tabulka 10 Zastoupení a poměry oxidů v základních směsích

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	C/S	S/C	A/S	S/A	A/C	C/A
GVS	51,05	42,49	6,49	0,832	1,201	0,127	7,866	0,153	6,547
GVS s 15% EP	52,82	36,92	10,26	0,699	1,431	0,194	5,148	0,278	3,598
GVS s 30% EP	54,61	31,28	14,11	0,573	1,746	0,258	3,870	0,451	2,217

Tabulka 10 zřetelně dokumentuje změny chemického složení výchozích systémů LHL pro alkalickou aktivaci. Porovnávají se tři základní směsi s nimiž se realizovala většina experimentů: porovnávací vzorek GVS, směs GVS:EP = 85:15 a GVS:EP = 70:30. Zjednodušený přepočet na 100%-ní soustavu tří hlavních chemických složek vystihuje tyto skutečnosti:

- záměnou části GVS popílkem se velmi málo mění zastoupení SiO₂ ve směsích,
- současně se snižuje podíl CaO, který tedy bude vázat méně SiO₂ do C-S-H fází,
- náhradou části GVS popílkem se zvyšuje podíl Al₂O₃ ve směsích, tj. výrazně roste možnost vzniku fází zeolitického typu – polysialátů (podle autora terminologie geopolymerů Davidovitse [45]).

Lze tedy konstatovat, že směsi GVS a EP jsou nastaveny tak, aby kromě tvorby vazných C-S-H fází zodpovědných za pevnosti, mohly při alkalické aktivaci vznikat i aluminosilikáty (v podstatě prekurzory zeolitů), které zaručí další výhodné užitné vlastnosti produktů.

8 VÝSLEDKY A HODNOCENÍ ZKOUŠEK

Kapitola 8 shrnuje výsledky hodnocení vlastností jednotlivých směsí sérií experimentů 1, 2, 3 a 4 připravených geopolymerních materiálů. Rovněž jsou zde zahrnuty částečné závěry jednotlivých experimentů. U jednotlivých experimentů jsou vypsány metody zkoušek, které byly prováděny a jsou podpořeny obrázky, tabulky a grafy. Práce obsahuje stěžejní výsledky, které přispívají k vyhodnocení celé experimentální části.

8.1 Série experimentů 1

Pro tuto sérii **experimentů 1** se připravilo 18 typů směsí, ozn. A, B a S. Směsi ozn. typ **A** byly složeny v poměru **70 hm.% GVS a 30 hm.% EP**, směsi ozn. typ **B** byly v poměru **85 hm.% GVS a 15 hm.% EP** a poslední směsi **S** byly ze **100% GVS**. Každá směs se připravovala jak s kapalným tak pevným alkalickým aktivátorem. Směsi (ozn. A1, B1) byly připraveny s vodním sklem. Směsi (ozn. A2, B2) byly připraveny s pevným Na_2SiO_3 . Navíc byly připraveny vzorky S1 a S2 (směsi typu S), které obsahovaly pouze 100% GVS. Přehlednější popisy složení směsí jsou v tabulkách 11, 12 a 13.

Pro zvýšení reaktivnosti byl elektrárenský popílek upravován mletím v laboratorním vibračním mlýnu (LVM) a to v časových sekvencích 2.5, 5, a 7.5 minut. Dávka 5 hm.% Na_2O na 100 g suché směsi byla pro všechny připravené směsi stejná.

Součástí popisu experimentů jsou i metody stanovení vlastností směsí. Bylo realizováno: granulometrie po mechanické aktivaci, stanovení měrného povrchu u všech aktivovaných EP, chemická a RTG fázová analýza vstupních surovin, mikroskopický rozbor a stanovení odolnosti proti korozi.

Primárním studovanou vlastností hydraulických směsí byla pro všechny experimenty: pevnost v tlaku a objemová hmotnost po 2, 7, 28, 90 a 180 dnech, kde se porovnával vliv alkalického aktivátoru na hydratovanou směs a dále samotná mechanická aktivace popílku a jeho působení ve směsi.

Tabulka 11 Typ A

Označení směsi (dle alkalického aktivátoru)		GVS (g)	Popílek (g)	Dávka Na_2O %	Dávka alkalického aktivátoru		Voda pro aktivátor (ml)		Doba mletí EP (min.)
kapalný	pevný				kapalný (ml)	pevný (g)	kapalný	pevný	
A1	A2	210	90	5	59,7	28,9	18	90	0
								87	2.5
									5
									7.5

Tabulka 12 Typ B

Označení směsi (dle alkalického aktivátoru)		GVS (g)	Popílek (g)	Dávka Na ₂ O %	Dávka alkalického aktivátoru		Voda pro aktivátor (ml)		Doba mletí EP (min.)
kapalný	pevný				kapalný (ml)	pevný (g)	kapalný	pevný	
B1	B2	255	45	5	59,7	28,9	21	105	0
								90	2.5
									5
									7.5

Tabulka 13 Typ S

Označení směsi (dle alkalického aktivátoru)		GVS (g)	Dávka Na ₂ O %	Dávka alkalického aktivátoru		Voda pro aktivátor (ml)	
kapalný	pevný			kapalný (ml)	pevný (g)	kapalný (ml)	pevný (g)
S1	S2	300	5	59,7	28,9	33,4	90

8.2 Série experimentů 2

Na základě experimentů 1. série byl poměr GVS a EP zachován, navržen byl i další poměr. Tyto směsi byly aktivovány pouze tekutým vodním sklem. Cílem byla změna zařízení použitého k mechanické aktivaci popílku s dopadem na výsledné vlastnosti směsí a srovnání použitých zařízení.

Pro **experimenty 2** se připravilo 9 typů směsí, které byly následujícího složení: **95 hm. % GVS a 5 hm. % EP (ozn. 1), 85 hm. % GVS a 15hm. % EP (ozn. 2), 70 hm. % GVS a 30 hm. % EP (ozn. 3).** Elektrárenský popílek byl přemílán v laboratorním bubnovém mlýnu (LBM) 10 minut (směsi K) a 30 minut (směsi L). Směsi (N) byly připravené s nemletým EP. Dávka 5 hm.% Na₂O na 100 g suché směsi byla pro všechny připravené směsi stejná. Pro alkalickou aktivaci bylo zvoleno vodní sklo s upraveným $M_s=1$, viz tab. 14, 15 a 16.

Metody stanovení vlastností v těchto experimentech byly opět: granulometrie před a po mechanické aktivaci, stanovení měrného povrchu u všech mechanicky aktivovaných EP, stanovení hustoty a RTG fázová analýza. Studovanými vlastnostmi u těchto hydratovaných směsí byla: OH a PTL po 2, 7, a 28 dnech a dále stanovení ztrát žiháním (ZH) a mikroskopický rozbor.

Tabulka 14 Typ N

Označení směsi	GVS (g)	Popílek (g)	Dávka Na ₂ O %	Dávka kapalného alkalického aktivátoru (ml)	Voda pro aktivátor (ml)	Doba mletí EP (min.)
N1/0	285	15	5	58,8	25	0
N2/0	255	45			22	
N3/0	210	90			18	

Tabulka 15 Typ K

Označení směsi	GVS (g)	Popílek (g)	Dávka Na ₂ O %	Dávka kapalného alkalického aktivátoru (ml)	Voda pro aktivátor (ml)	Doba mletí EP (min.)
K1/10	285	15	5	58,8	25	10
K2/10	255	45			21	
K3/10	210	90			18	

Tabulka 16 Typ L

Označení směsi	GVS (g)	Popílek (g)	Dávka Na ₂ O %	Dávka kapalného alkalického aktivátoru (ml)	Voda pro aktivátor (ml)	Doba mletí EP (min.)
L1/30	285	15	5	58,8	26	30
L2/30	255	45			22	
L3/30	210	90			19	

8.3 Série experimentů 3

V této **sérii 3** byla použita **100% GVS**. K alkalické aktivaci bylo vybráno 6 druhů vzorků GVS, které se lišily způsobem mletí a navzájem se blížily svým měrným povrchem. Alkalickým aktivátorem byl roztok vodního skla upravený na $M_s=2$. Aktivátor se dávkoval v množství vnášejícím podíl 5 hm. % Na₂O na 100 g suché směsi, (tab. 17).

Zkoušky PTL se realizovaly po 2, 7 a 28 dnech hydratace. Stanovovala se granulometrie, OH, mikroskopický rozbor. Po 28 dnech byla navíc u vybraných vzorků provedena diferenční termická analýza + termogravimetrie a RTG difrakční fázová analýza.

Tabulka 17 Typ G

Označení směsi	GVS (g)	Dávka Na ₂ O %	Dávka kapalného alkalického aktivátoru (ml)	Voda pro aktivátor (ml)	Doba mletí GVS (min.)
Štramberk	100	5	29,4	22	70
1PBM				22	
2PBM				22	
3PBM				23	
4PBM				22	25
1LVM				22	2

8.4 Doplnující porovnávací série experimentů 4

Pro tyto **experimenty 4** byl použit poloprovozní bubnový mlýn. Složení směsí pro 3 experimenty bylo: **70% GVS a 30% EP**. Byly připraveny směsi s EP pmletým 10 a 30 minut v provozním bubnovém mlýnu (vzorky X/10 a X/30) a srovnávací vzorek X/0 s nemletým EP. Dávka 5 hm.% Na₂O na 100 g suché směsi byla pro všechny připravené směsi stejná. Směsi byly aktivovány vodním sklem upravený na M_s=1, (tab. 18).

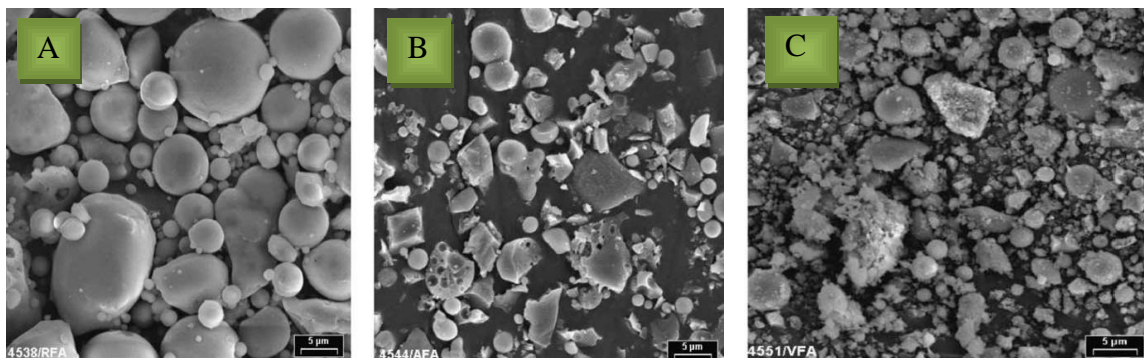
Základní metody pro stanovení vlastností směsí 3. typu byly: granulometrie, měrný povrch EP po mechanické aktivaci, OH a PTL po 2,7 a 28 dnech, dále mikroskopický rozbor, DTA a TG analýzy.

Tabulka 18 Typ X

Označení směsi	GVS (g)	Popílek (g)	Dávka Na ₂ O %	Dávka kapalného alkalického aktivátoru (ml)	Voda pro aktivátor (ml)	Doba mletí EP (min.)
X/0	210	90	5	29,4	12	0
X/10					11	10
X/30					9	30

8.5 Mechanická aktivace

Cílem drcení a mletí tuhých látek je zmenšit velikost částic a změnit jejich mikrostrukturu. Tento způsob úpravy se může rovněž nazývat “mechanická aktivace“, zvyšuje reaktivitu dané látky. Touto metodou dostáváme z původní granulometrie jak popílek, tak strusky jemnější frakce a tím zvětšení měrného povrchu pro reakce s ostatními složkami. Mechanickou aktivací popílků a strusky se ovlivní konečné parametry výsledných produktů.



Obr. 44 SEM Změny popílku po mechanické aktivaci [56]

Z obrázku 44 [56] je možno vidět odlišnou granulometrii popílků po různých způsobech mletí. Pro způsob úpravy popílku je důležitý druh zařízení, kde se mletí popílku provádí. Každé zařízení má svoje specifikum. Popílek pro experimenty v této práci byl upravován ve třech typech mlýnů, kde se očekávají změny jak granulometrické, tak změny v charakteru částic.

Všechny 3 typy mlýnů jsou umístěny na Ústavu průmyslové keramiky v laboratořích mechanických operací. Hlavními sledovanými parametry takto upravovaného EP a GVS byl měrný povrch a granulometrie, u vybraných vzorků se realizovaly další zkoušky.

8.5.1 Mechanická aktivace EP v laboratorním vibračním mlýnu

Pro úvodní experimenty 1. série se doba mletí popílku stanovila na 2.5, 5 a 7.5 minuty. Mletí popílku probíhalo v laboratorním vibračním mlýnu (ozn. LVM). V tomto vibračním mlýnu byly namlety 3 vzorky EP, které se lišily dobou mletí, vždy při dodržení konstantní náplně mlýna (tab. 19).

Principem vibračního mlýnu jsou vibrace mlecí nádoby s mlecími tělesy. Mlecí nádoba spočívá na pružinách. Vibrační mlýn je uveden na (obr. 45). Mlecí nádoba koná kruhové kmity o frekvenci 1500 nebo 3000 cyklů za minutu. Mlecí tělesa ve vibračním mlýnu jsou kruhového průřezu 80 mm a 41 mm vhodné pro rozměňování třením (viz obr. 45). Mletí EP probíhalo za sucha. Stupeň plnění mlýna byl okolo $f = 40\%$. Hmotnost těles v tomto typu mlýnu je 1,249 kg.

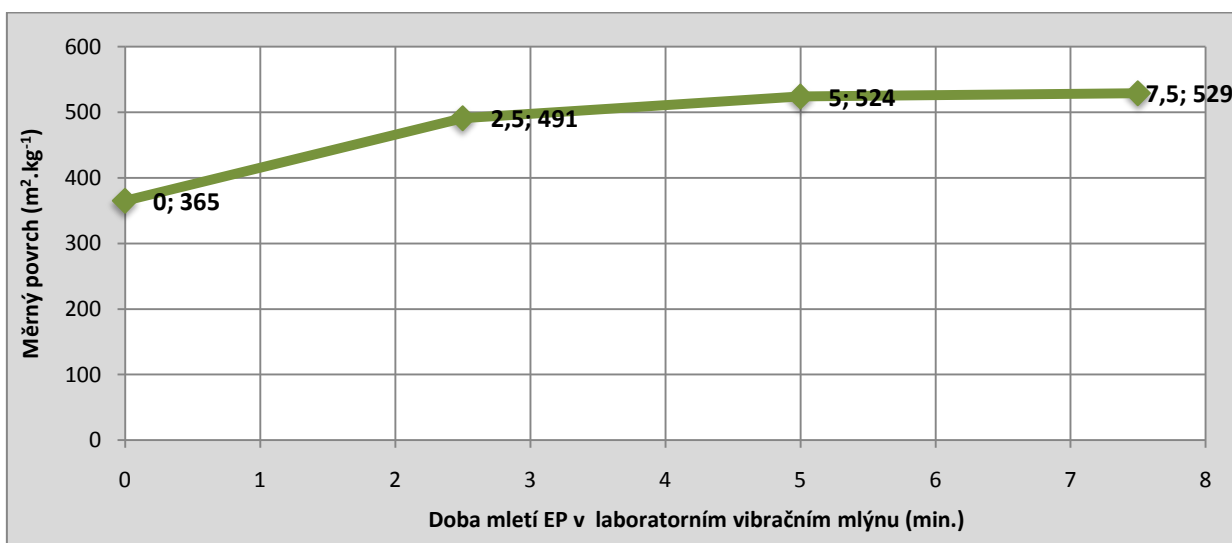


Obr. 45 Laboratorní vibrační mlýn

Tabulka 19 Podmínky a výsledek mletí EP v laboratorním vibračním mlýnu

Číslo mletí (LVM)	1	2	3
Hmotnost EP (g)	25	25	25
Doba mletí (min.)	2.5	5	7.5
Hmotnost mlecích těles (g)	1249	1249	1249
Měrný povrch EP ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	491	524	529

Podle výsledných hodnot z (tab. 19) a (obr. 46) (mlecí křivka) se hodnoty měrného povrchu EP zvyšují s časem a to z původní hodnoty měrného povrchu EP $365 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ na $529 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ po 7.5 minutách. Je zřejmé, že účinnost mletí se po 5 minutách už zvyšuje jen velmi málo.



Obr. 46 Mlecí křivka EP z laboratorního vibračního mlýnu

8.5.2 Mechanická aktivace EP v laboratorním bubnovém mlýnu

Druhým typem mlýnu byl laboratorní bubnový mlýn (ozn. LBM), (obr. 47), který patří mezi nejčastěji používaná zařízení pro jemné mletí keramických surovin. Mlýn je válcovitého tvaru. Mlecími tělesy v tomto případě jsou korundové koule různých rozměrů. Počet otáček u tohoto typu mlýnu je 40/min. Při tomto typu mletí docházelo ke kaskádnímu pohybu koulí. Mletí probíhalo za sucha.



Obr. 47 Laboratorní bubnový mlýn

Tabulka 20 Charakteristika mlecích těles v laboratorním bubnovém mlýnu

Mlecí tělesa	Průměr těles (mm)	Průměrná hmotnost 1 tělesa (g)	Hmotnost použitých těles (g)
			A
Velká kulatá	43,74	136,4	136,4
Střední kulatá	32,22	40,2	120,2
Malá kulatá	25,35	18,0	90,0
Malá kulatá	17,25	7,0	56,0
Celková hmotnost použitých těles (g) :			403



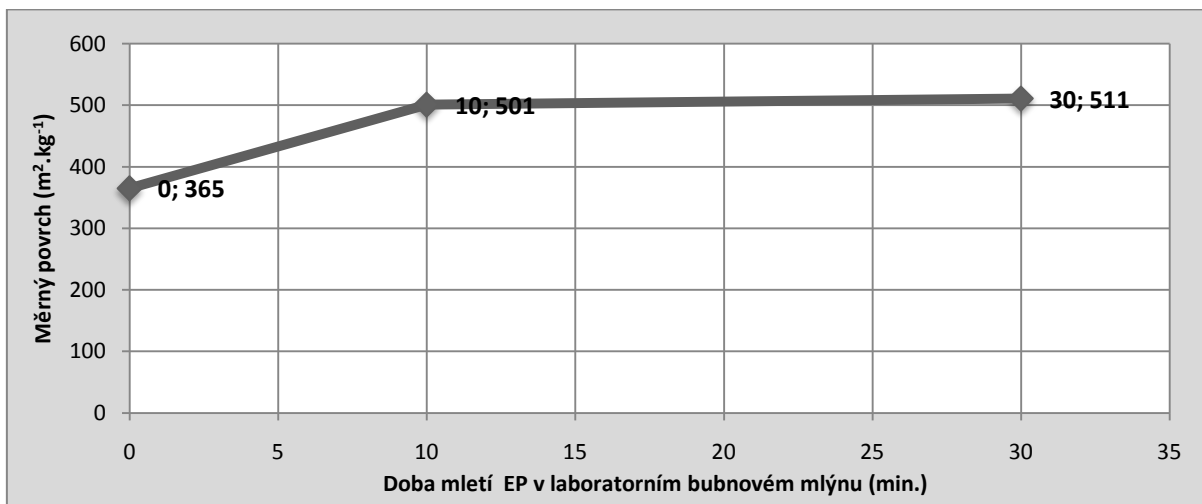
V tomto typu mlýnu byly namlety 2 vzorky EP, lišila se doba mletí. Plnění mlýnu a otáčky mlýnu byly po celou dobu konstantní.

Tabulka 21 Podmínky a výsledek mletí EP v laboratorním bubnovém mlýnu

Číslo mletí (LBM)	1	2
Hmotnost EP (g)	125	125
Doba mletí (min.)	10	30
Hmotnost mlecích těles (g)	403	403
Otáčky mlýna (ot./min.)	40	40
Měrný povrch EP ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	501	511

Výsledné závislosti měrného povrchu na době mletí EP pro daný typ zařízení popisuje (tab. 21) a (obr. 48). Podle výsledných hodnot z mlecí křivky EP se měrný povrch zvyšuje s dobou mletí a to z hodnoty původního měrného povrchu EP $365 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ na $501 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ po

10 minutách. Opět se potvrdil malý účinek mletí nad dobu 10 minut, kdy hodnota měrného povrchu vzrostla pouze na $511 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ po 30 minutách.



Obr. 48 Mlecí křivka EP z laboratorního bubnového mlýnu

8.5.3 Mechanická aktivace GVS v laboratorním vibračním mlýnu a poloprovozním bubnovém mlýnu

Pro mechanickou aktivaci GVS byly zvoleny dva typy mlýnů: poloprovozní bubnový mlýn (obr. 49) a laboratorní vibrační mlýn (obr. 45). Kulové (bubnové) mlýny jsou nejčastěji používaných mlýny v klasické jemné keramice a při výrobě cementu. Bubnové mlýny jsou v podstatě duté bubny nebo válce. Otáčejí se kolem vodorovné osy a uvnitř jsou zčásti vyplněny volnými mlecími tělesy – nejčastěji železnými nebo keramickými koulemi. Mlecí tělesa, která byla použita v tomto případě mletí neupravené GVS, jsou blíže specifikována viz. tab. 25. Při otáčení mlýna jsou mlecí tělesa působením odstředivé síly vynášena vzhůru a po dosažení určité výšky padají. Materiál je padajícími a převalujícími se tělesy rozemílán úderem (nárázem), tlakem a roztíráním. Mletí probíhalo za sucha.



Obr. 49 Poloprovozní bubnový mlýn

GVS byla dodána nemletá v původní granulometrii. Cílem těchto experimentů bylo mletí GVS se snahou přiblížení se měrnému povrchu strusky mleté firmou Kotouč Štramberk, spol. s r.o., která je hlavním dodavatelem tohoto materiálu. Uváděná hodnota měrného

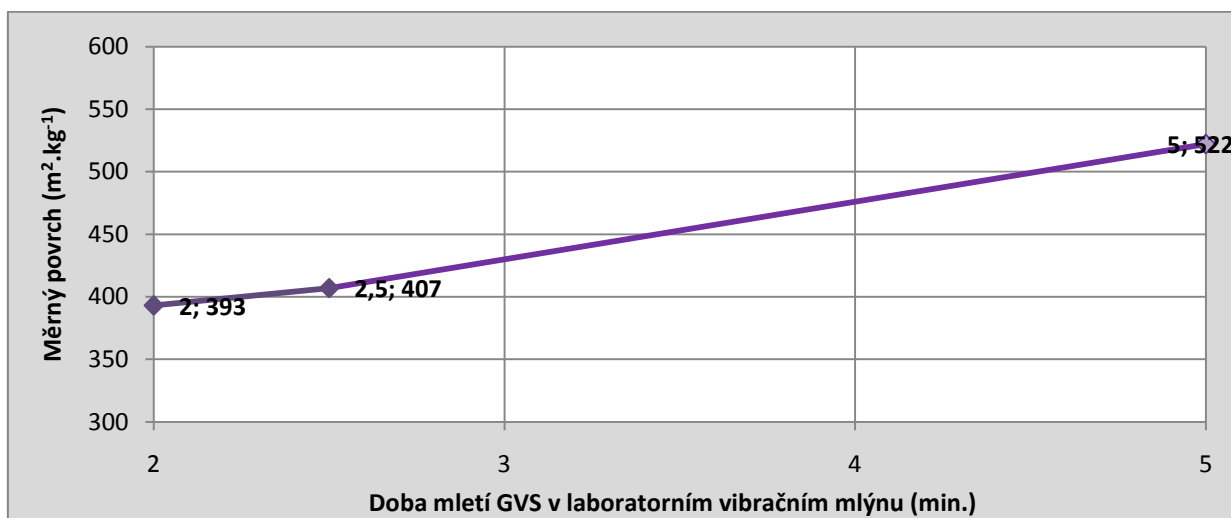
povrchu strusky Štramberg je $380 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Hlavním sledovaným parametrem v tomto případě byl měrný povrch GVS. Ten byl ovlivňován typem mlecího zařízení, dále dobou mletí, plněním mlýna mlecími tělesy a navázkou GVS.

8.5.4 Analýza mletí GVS v laboratorním vibračním mlýnu

Tabulka 22 Podmínky a výsledek mletí GVS v laboratorním vibračním mlýnu

Číslo mletí (LVM)	1V	2V	3V	Štramberg
Doba mletí (min)	2	2,5	5	
Hmotnost GVS (g)	25			
Hmotnost mlecích těles (g)	1249			
Měrný povrch GVS (m ² .kg ⁻¹)	393	407	522	380

V případě mechanické aktivace GVS ve vibračním mlýnu byly zvoleny 3 časy mletí a to 2, 2.5 a 5 minut, (tab. 22). Hmotnost náplně mlýnu a hmotnost mlecích těles byla po celou dobu konstantní. U vibračního mlýna se uspokojivých výsledků dosáhlo již při prvním mletí označovaném jako 1V kdy měrný povrch byl $393 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Při tomto mletí byla mlecí doba 2 minuty. Z výsledků pak dále vyplývá, že s rostoucí dobou mechanické aktivace roste hodnota měrného povrchu pro tento typ mlýnu, v použitém rozmezí do 5 minut mletí, viz obr. 50.



Obr. 50 Mlecí křivka GVS z laboratorního vibračního mlýnu

8.5.5 Analýza mletí GVS v poloprovozním bubnovém mlýnu

Mletí v bubnovém mlýnu podrobněji popisuje (tab. 23) s výslednými hodnotami měrných povrchů mletých strusek. Doba mletí byla stanovena pro 1. 2. a 3. mletí 70 minut pak se čas snížil na 25 minut pro mletí 4 a 5. Dále se hmotnostně měnila náplň GVS a mlecích těles a otáčky mlýnu. Tyto měrné povrchy se nejvíce přibližují GVS. Charakteristika mlecích těles v poloprovozním bubnovém mlýnu jsou v tabulce 25.

Tabulka 23 Podmínky a výsledek mletí kusové GVS v poloprovozním bubnovém mlýnu

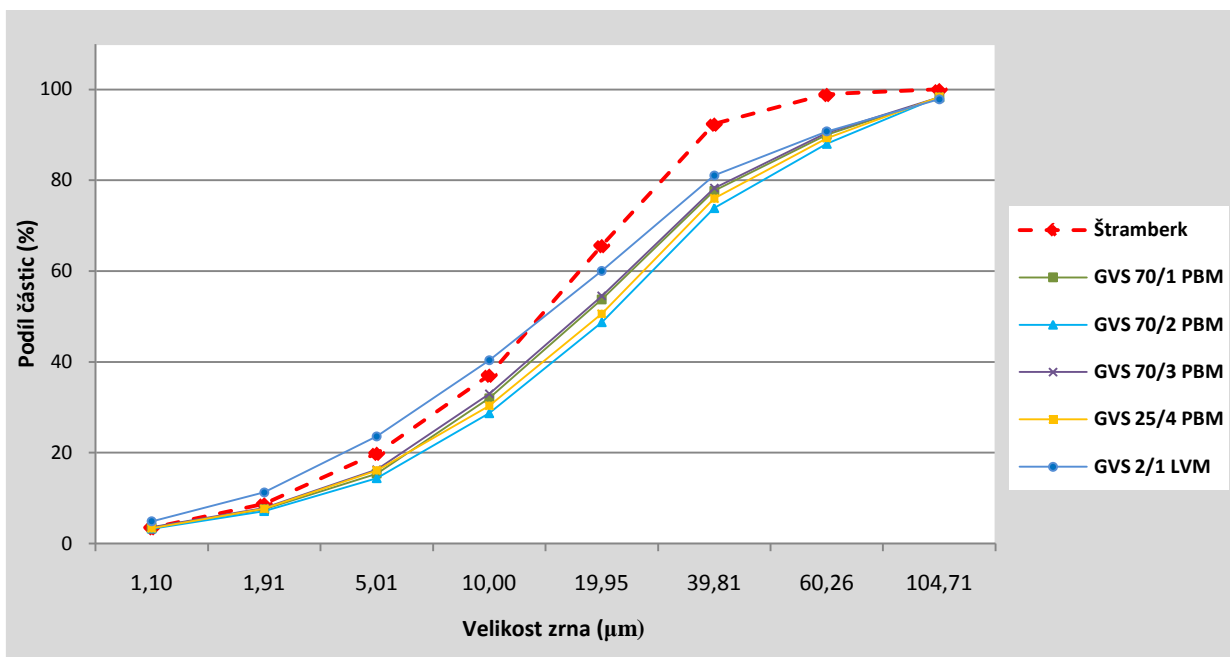
Číslo mletí (PBM)	1PBM	2PBM	3PBM	4PBM	Štramberk
Doba mletí (min)	70	70	70	25	
Hmotnost GVS (g)	4000	2000	8000	2000	
Hmotnost mlecích těles (g)	42390	20790	84990	84990	
Otáčky mlýna (ot./min)	49	58	42	42	
Měrný povrch GVS (m ² .kg ⁻¹)	356	321	357	322	380

Na základě dosažených hodnot měrných povrchů je patrné, že mletí v bubnovém mlýnu je optimálnější a srovnatelné s průmyslově mletou GVS. Z výsledků mletí GVS v bubnovém mlýnu jsou tyto měrné povrchy nejsrovnatelnější pro strusku mletou v Kotouč Štramberk. Měrný povrch se pohyboval v rozmezí 321 – 357 m².kg⁻¹. Na základě dosažených výsledků při mletí kusové GVS byl navržen další možný postup pro mletí EP. Hodnoty granulometrického rozboru mleté GVS jsou uvedeny v (tab. 24) a z příloh 17-22, byly sestaveny kumulativní křivky jednotlivých mletí, viz obr. 51.

Tabulka 24 Granulometrie GVS v PBM a LVM

Kritéria [μm]	Doba mletí GVS (min.)					
	Štramberk	70			25	2
		(1PBM)	(2PBM)	(3PBM)	(4PBM)	(1 LVM)
Modus _(0,5)	14,085	17,813	20,724	17,383	19,579	14,065
Medián	19,654	30,949	35,178	30,943	31,743	22,481
d _(0,1)	2,288	3,276	3,417	3,054	2,981	1,614
d _(0,9)	36,454	59,029	64,683	60,295	61,940	57,929

Z naměřených výsledků granulometrické analýzy vyplynulo, že u granulované vysokopeční strusky namleté firmou Kotouč Štramberk, spol. s.r.o. měly největší částice velikost nad 60,26 μm. Při mletí ve vibračním mlýnu a při 2. a 4. mletí v provozním bubnovém mlýnu byla velikost největších částic 104 μm. Při 1. a 3. mletí v bubnovém mlýnu měly největší částice velikost 208,930 μm. Velikost nejmenších částic byla u všech měřených vzorků pod 1,096 μm. Z granulometrického hlediska se strusce mleté firmou Kotouč Štramberk, spol. s.r.o. nejvíce přiblížila GVS mletá v poloprovozním bubnovém mlýnu (3PBM) a (1V) mletá v laboratorním vibračním mlýnu.



Obr. 51 Graf podílů částic jednotlivých velikostí EP mletého v PBM a LVM

8.5.6 Mechanická aktivace EP v poloprovozním bubnovém mlýnu

Třetím typem mlýnu pro mletí EP byl běžně používaný poloprovozní bubnový mlýn (ozn. PBM). Na základě dosažených výsledků u mletí GVS byly zvoleny parametry mletí. V poloprovozním bubnovém mlýnu byly namlety 3 vzorky EP, které se lišily dobou mletí, vždy při dodržení konstantní náplně mlýnu a otáček. Hmotnost EP byla 2 kg pro všechna mletí.

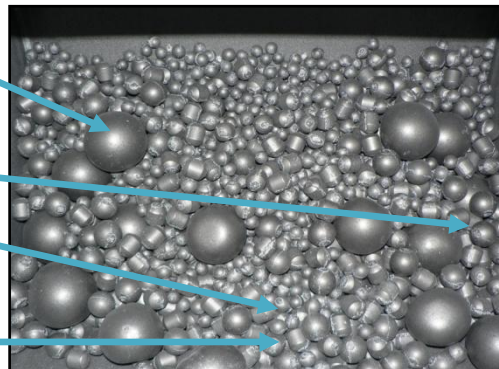
Pro toto mletí EP byly použity 4 typy mlecích těles - viz tab. 26, tělesa se liší hmotnostně i rozměrově. Celková náplň mlýna těmito tělesy byla necelých 60 kg. Vzhledem k celkové velikosti mlýnu je to zhruba 40% jeho plnění, proto pohyb mlecích těles je kaskádní. Mletí tak jako v předchozích případech probíhalo za sucha.

Tabulka 25 Podmínky mletí EP v poloprovozním bubnovém mlýnu

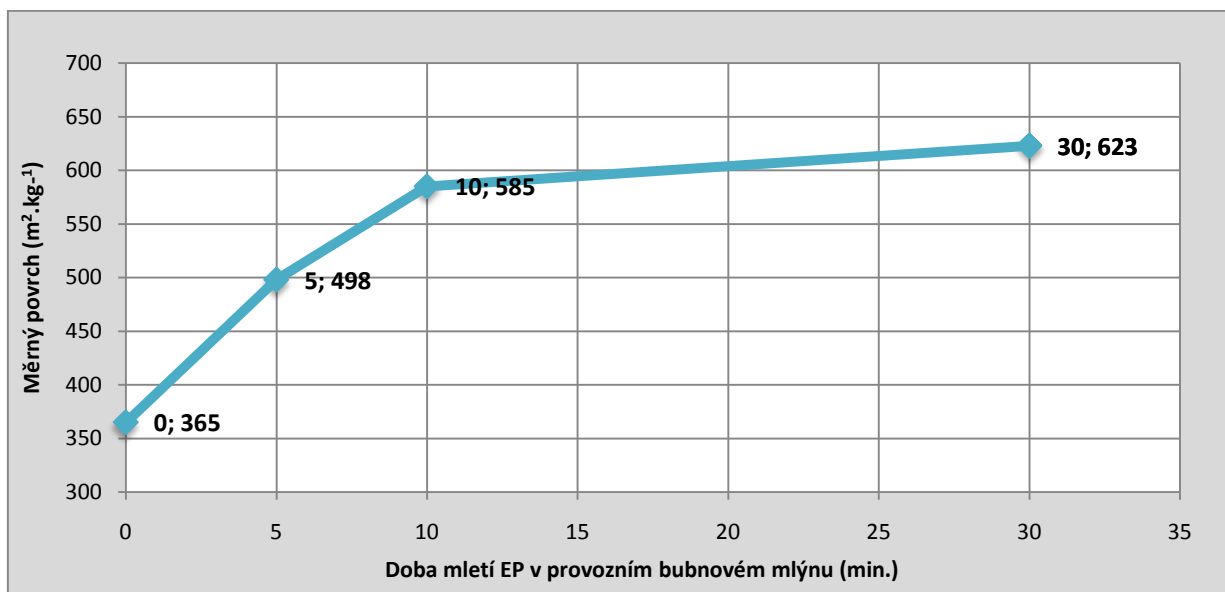
Číslo mletí (PBM)	1	2	3
Doba mletí (min)	5	10	30
Hmotnost EP (g)	2000		
Hmotnost mlecích těles (g)	59990		
Otáčky mlýna (ot./min)	49		
Měrný povrch EP (m ² .kg ⁻¹)	498	585	623

Tabulka 26 Charakteristika mlecích těles v laboratorním bubnovém mlýnu

Mlecí tělesa	Průměr těles (mm)	Průměrná hmotnost 1 tělesa (g)	Hmotnost použitých těles (g)
			A
Velká kulatá	70,35	1424,5	15506
Střední kulatá	31,28	123,7	10910
Malá kulatá	16,41	18,2	13800
Válcová (cylpebsy)	Průměr: 21,90 Délka: 27,67	61,8	19774
Celková hmotnost použitých těles (g) :			59990



Tak jako u předchozích mlýnů i zde měrný povrch EP stoupá s dobou mletí. Pro tento bubnový mlýn dosahuje nejvyšších hodnot měrného povrchu EP po 30 minutách a to $623 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.



Obr. 52 Mlecí křivka EP z poloprovodního bubnového mlýnu

8.5.7 Ověření aktivity popílků

Ověření aktivity EP probíhalo podle normovaných zkoušek ČSN EN 196-1 a ČSN EN 15167-1, které byly provedeny Zkušební laboratoří TZÚS Praha, s.p. pobočka Ostrava, viz příloha 25. Laboratoř provedla následující zkoušky: pevnost v ohybu, pevnost v tlaku a index účinnosti. Vstupní surovina pro přípravu vzorků byl EP nemletý, EP mletý 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu (PBM), GVS (vše dodáno Ústavem průmyslové keramiky) a CEM I 42,5R.

Podle dodaného protokolu, byly vytvořeny celkem 4 vzorky: 100% CEM I 42,5R (srovnávací vzorek) a 3 směsi s poměrem složek 1:1. CEM I +GVS (ozn. struska č.1), CEM I+EP nemletý (ozn. struska č.2) a CEM I+EP mletý 30 minut (ozn. struska č.3). Zkoušky pevnosti v ohybu a v tlaku se prováděly po 7 a 28 dnech.

Na základě výsledných hodnot připravených vzorků lze konstatovat, že porovnáním vzorků připravených s nemletým (č.2) a mletým EP (č.3) se potvrdila účinnost mechanické aktivace EP.

9 VÝSLEDKY EXPERIMENTŮ

V kapitole 7.2 byly popsány jednotlivé metody stanovení vlastností, které byly použity pro hodnocení surovin a produktů hydratace. Tyto metody hodnotí mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti vzorků, které byly připraveny v daných experimentech různými způsoby. Výsledky prezentují chování těchto systémů za různých podmínek, hlavním sledovaným parametrem je mechanická aktivace popílků a její vliv na hydrataci v daných systémech.

9.1 Hustota vybraných EP

Pro stanovení hustoty byly vybrány 2 EP, které byly analyzovány. EP mletý 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu (LVM) a EP nemletý. Výsledky analýz potvrdily, že mletím se snižuje množství pórů popílků a tím se mění morfologie zrn, a tedy současně s dobou mletí roste hustota EP. Mechanickou aktivací se dále potvrdilo, že se zvyšuje měrný povrch v důsledku morfologických změn popílků, kde dochází k narušení skelné zcelující povrchové vrstvy EP.

Reálná hustota byla stanovena pomocí přístroje - heliový pyknometr Pycnomatic ATC. Velikost atomu helia je velmi malá, proto je schopný vyplnit i velmi malé póry. Vysušený vzorek je vložen do komory o známém objemu. Helium o určitém tlaku je vpuštěno do referenční komory a vzápětí do měřicí komory, kde se souběžně měří jeho tlak. Ze vzájemných poměrů tlaků a objemů se spočítá hustota matrice materiálů.

Pro výpočet hustoty byly použity hodnoty viz příloha 16 a následující vzorec:

Příklad výpočtu pro EP původní: ——— (g.cm⁻³)

kde, m je hmotnost navážky (g), V je objem vzorku (cm³).

Hustota původního EP je 2.610 g/cm³. Hodnota monoatomární vrstvy dusíku, který pokrývá povrch popílku je 0.8380 cm³/g.

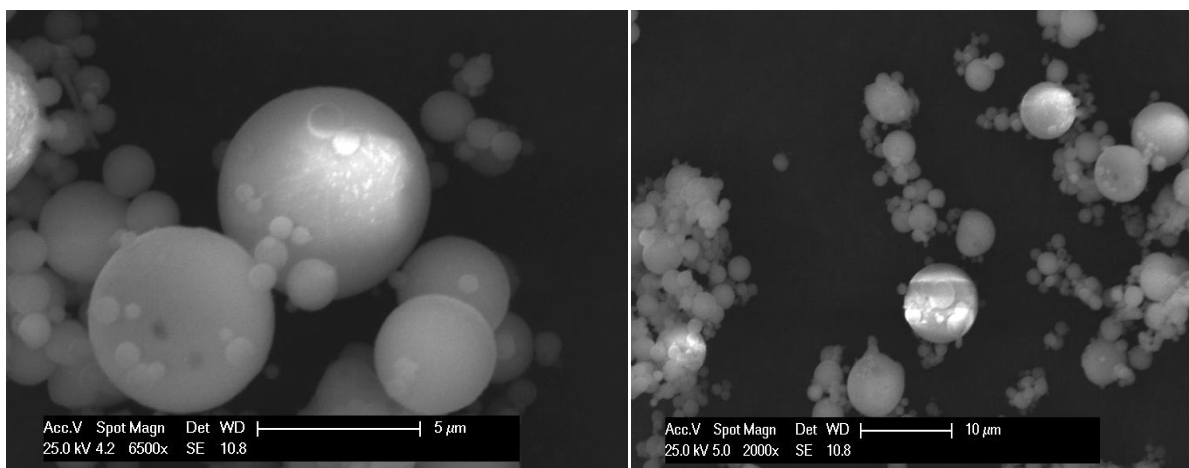
Výpočet hustoty pro EP mletý 5 minut: ——— (g.cm⁻³)

U EP mletého 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu je hustota 2.667 g/cm³. Hodnota monoatomární vrstvy dusíku 1,0764 cm³/g.

9.2 Mikroskopický rozbor EP metodou SEM

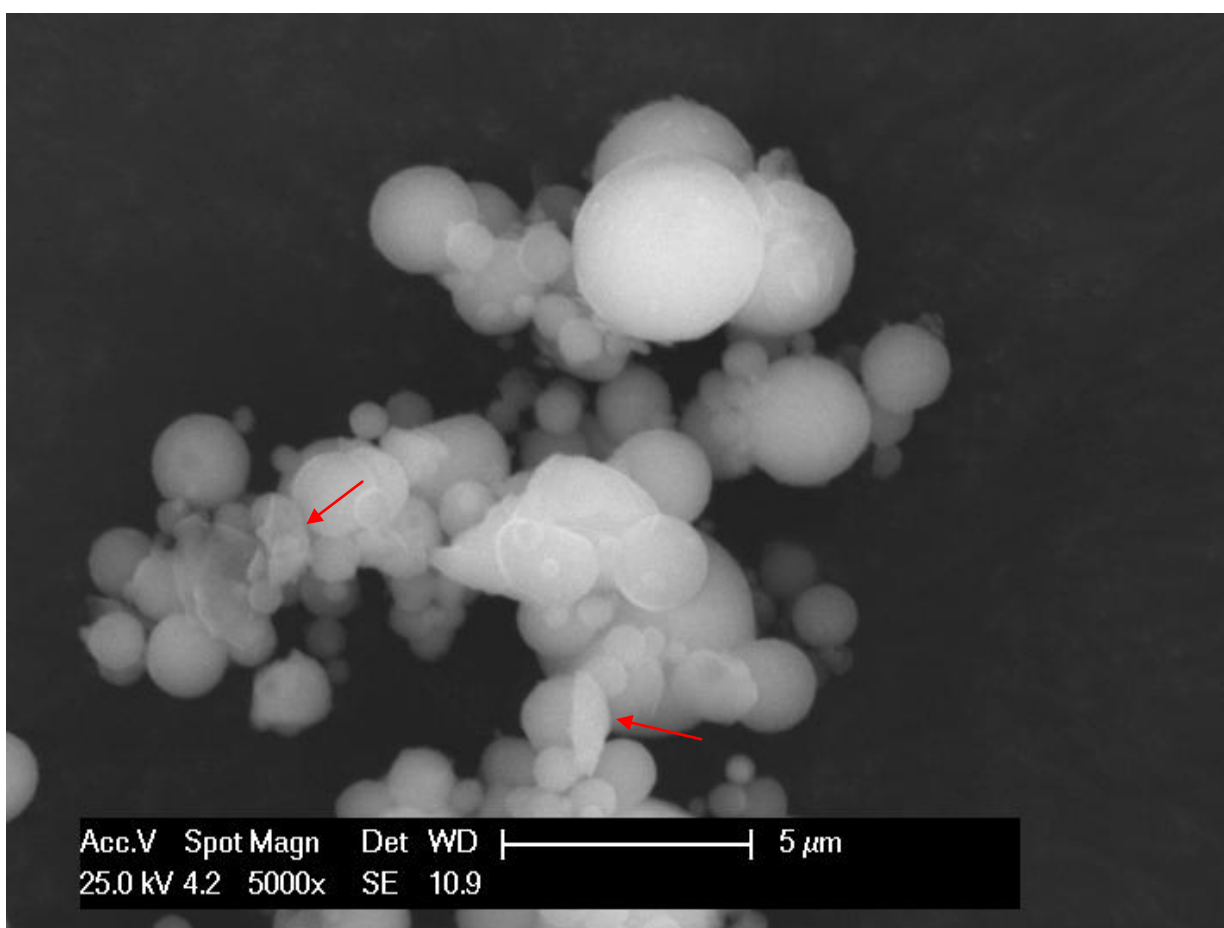
Vlivem mechanické aktivace popílků dochází k tvarovým-morfologickým změnám a k zvýšené reaktivitě. Jednou z metod jak tyto morfologické změny detailně pozorovat je rozbor skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Morfologické změny EP jsou závislé jednak na době mletí EP a na zvoleném typu mlýnu.

Celkem bylo analyzováno 5 vzorků EP: EP nemletý, EP mletý 2.5 a 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu (LVM), EP mletý 10 minut v laboratorním bubnovém mlýnu (LBM) a EP mletý 30 minut v provozním bubnovém mlýnu (PBM).



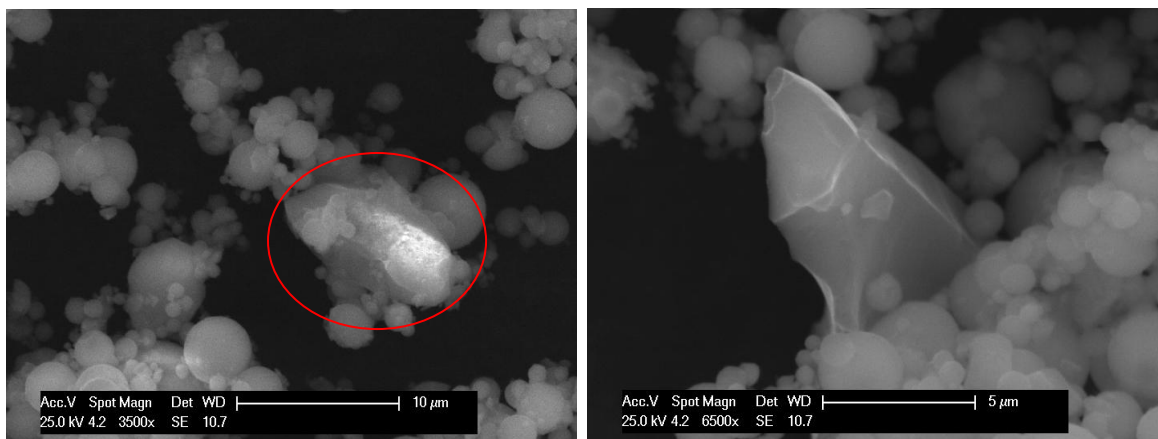
Obr. 53-54 EP nemletý

Z obrázků 53 a 54 jsou vidět detaily zrn nemletého popílku. Nemletý popílek obsahuje kulové pravidelné částice bez viditelných povrchových narušení. Výjimkou jsou popílký, na kterých jsou nalepeny další částice EP, kde tedy dochází k tvorbě větších shluků částic popílků.



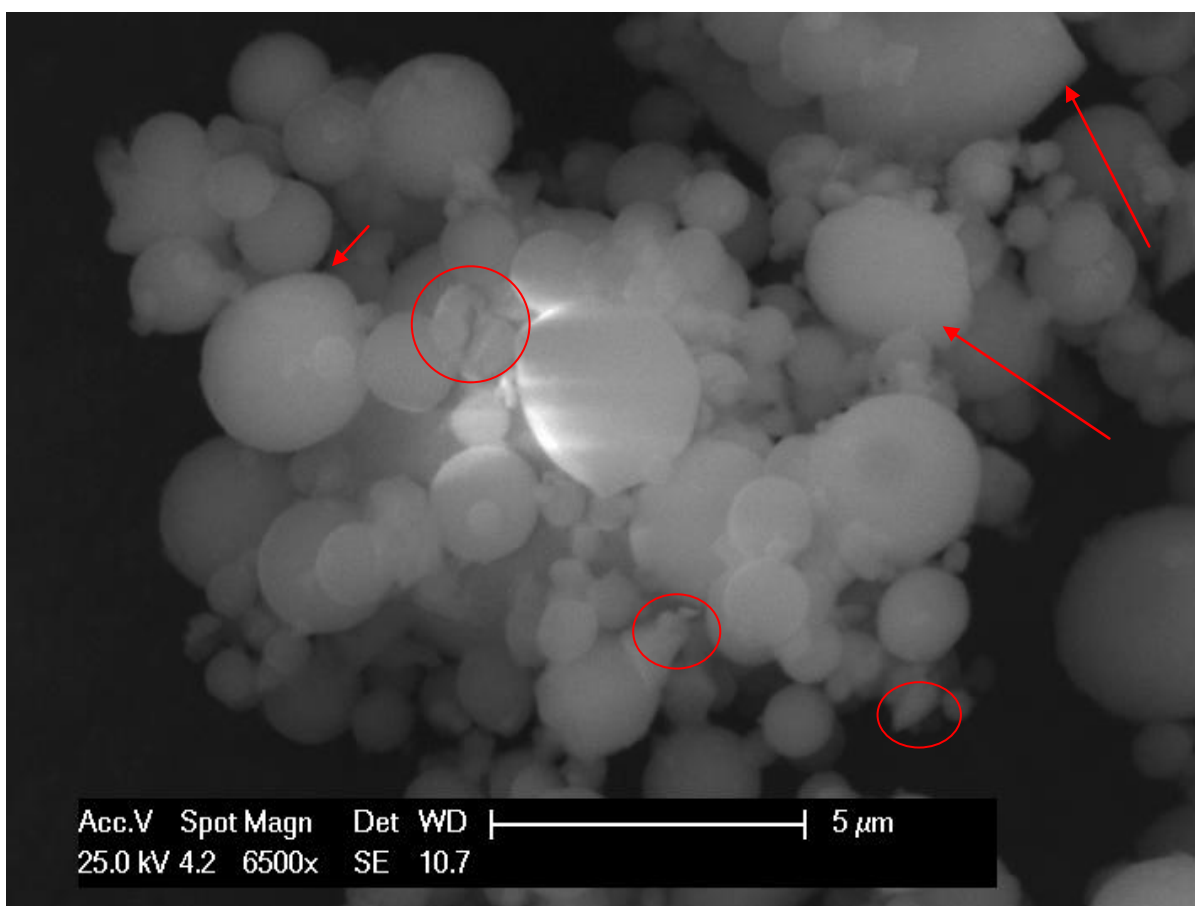
Obr. 55 Detail EP mletého 2.5 minuty v laboratorním vibračním mlýnu

Po 2.5 minutovém mletí EP v LVM se projevují počáteční změny tvaru zrn popílku (obr. 55). Tyto změny jsou patrnější spíše u zrn menších velikostí.



Obr. 56-57 EP mletý 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu

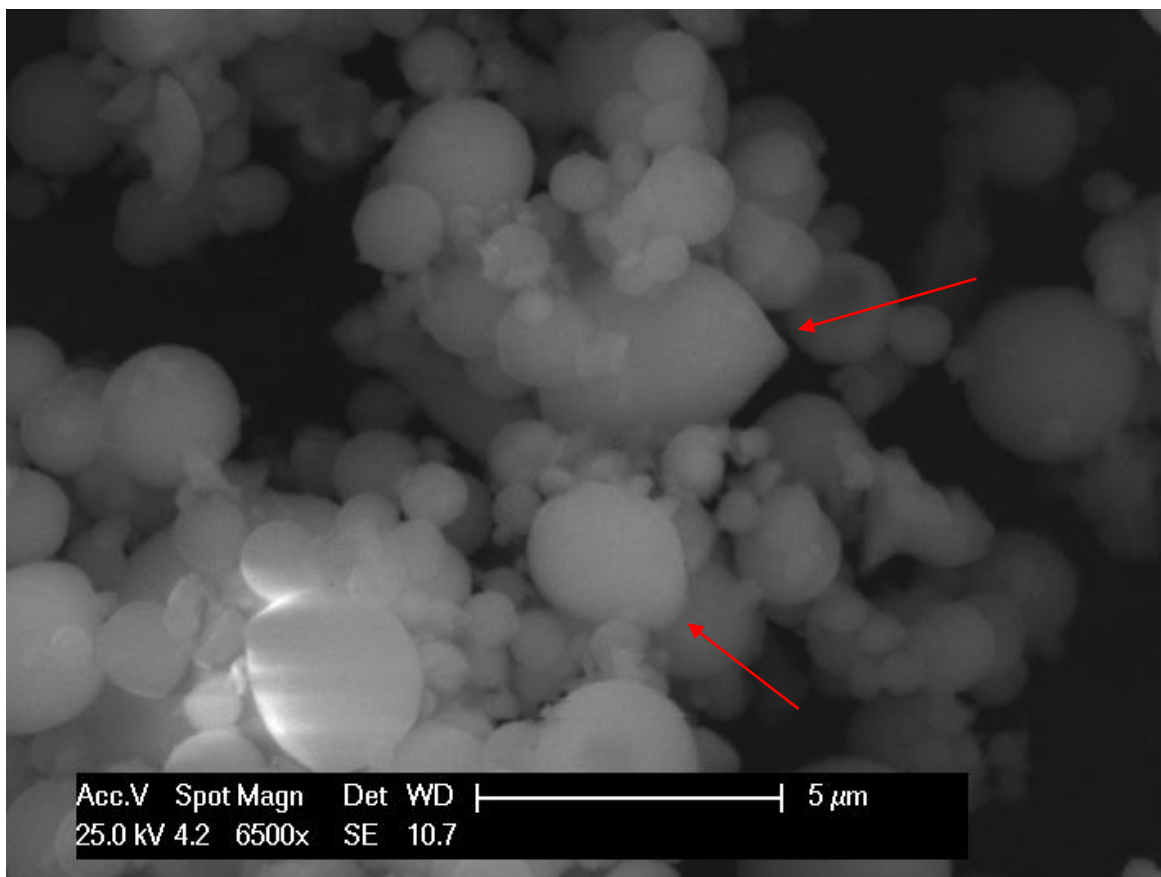
Na obrázku 56 je pozorován shluk částic, může se jednat o destrukci velkého zrna EP. Na obr. 57 je detail této části zrna, které má ostrý nepravidelný tvar.



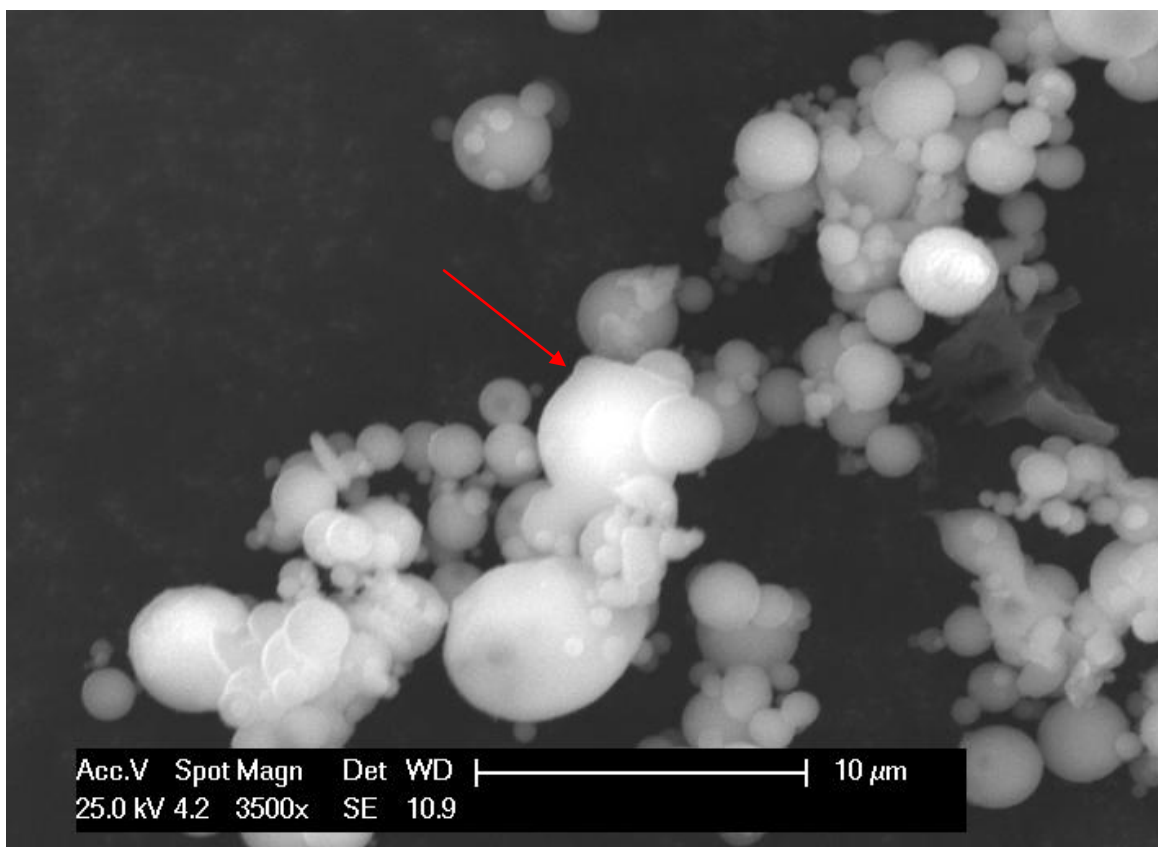
Obr. 58 Detail EP mletého 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu

Obrázky 58 a 59 ukazují detailně EP mletý 5 minut. Na snímcích je již vidět nepravidelnost tvaru zrn EP vlivem mechanické aktivace. Zrna již nejsou pravidelně kulového tvaru, ale spíše zaujímají oválný tvar. Při tomto mletí již dochází k podstatným morfologickým změnám větších zrn popílků. Tyto změny tvaru přispívají k větší reaktivnosti jednotlivých zrn ve směsích.

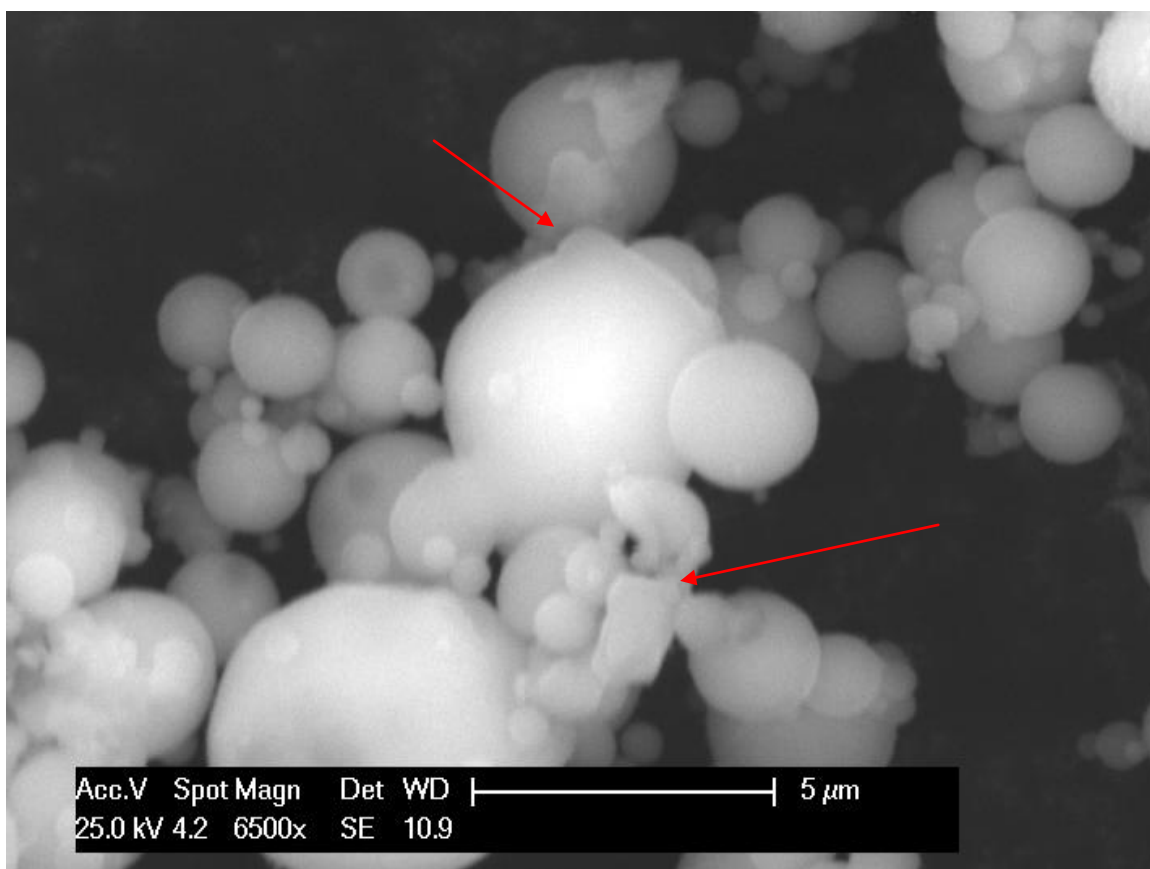
Na obrázku 58 jsou vidět zlomky (úlomky) zrn EP nepravidelných ostrých tvarů, které mohou být důsledkem rozpadu větších zrn. Tyto částice pravděpodobně přispívají k zvýšení pevností jednotlivých připravených systémů v důsledku intenzivního proreagování.



Obr. 59 Detail EP mletého 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu



Obr. 60 EP mletý 10 minut v laboratorním bubnovém mlýnu

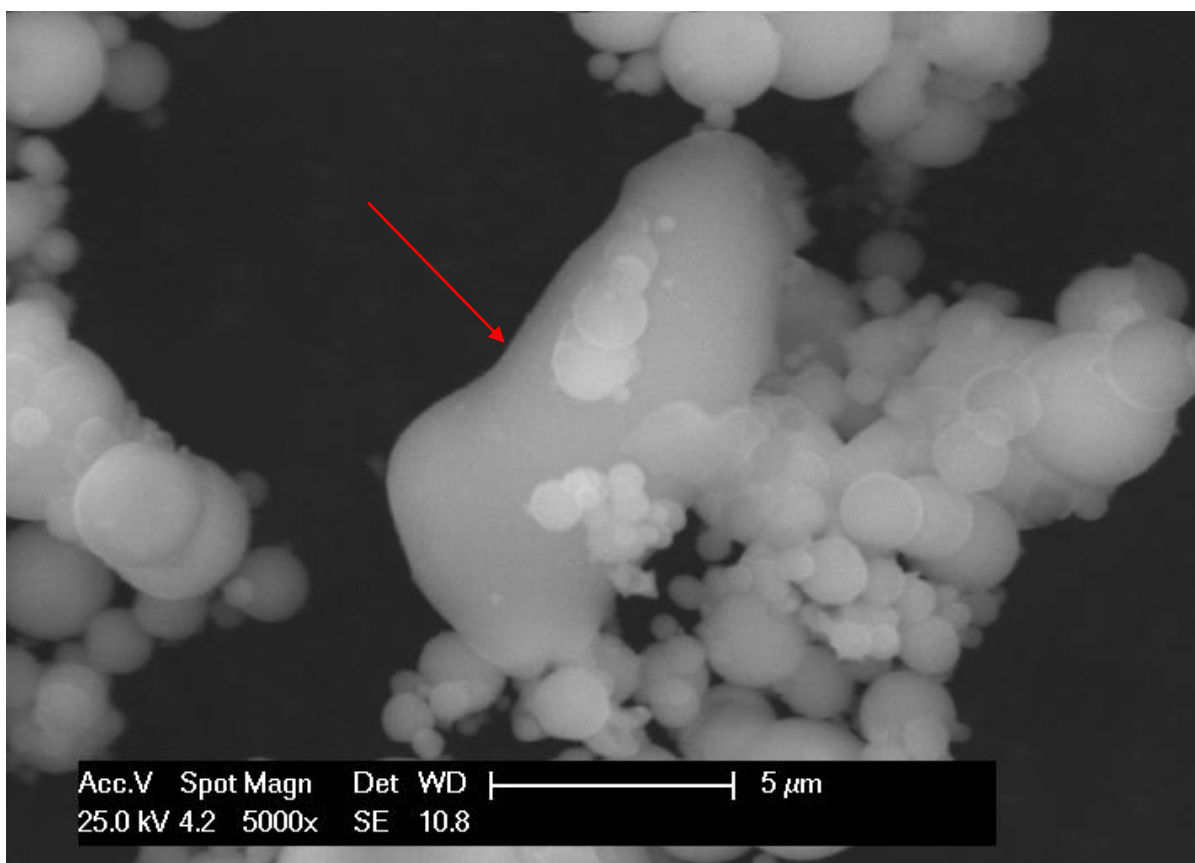


Obr. 61 Detail EP mletého 10 minut v laboratorním bubnovém mlýnu

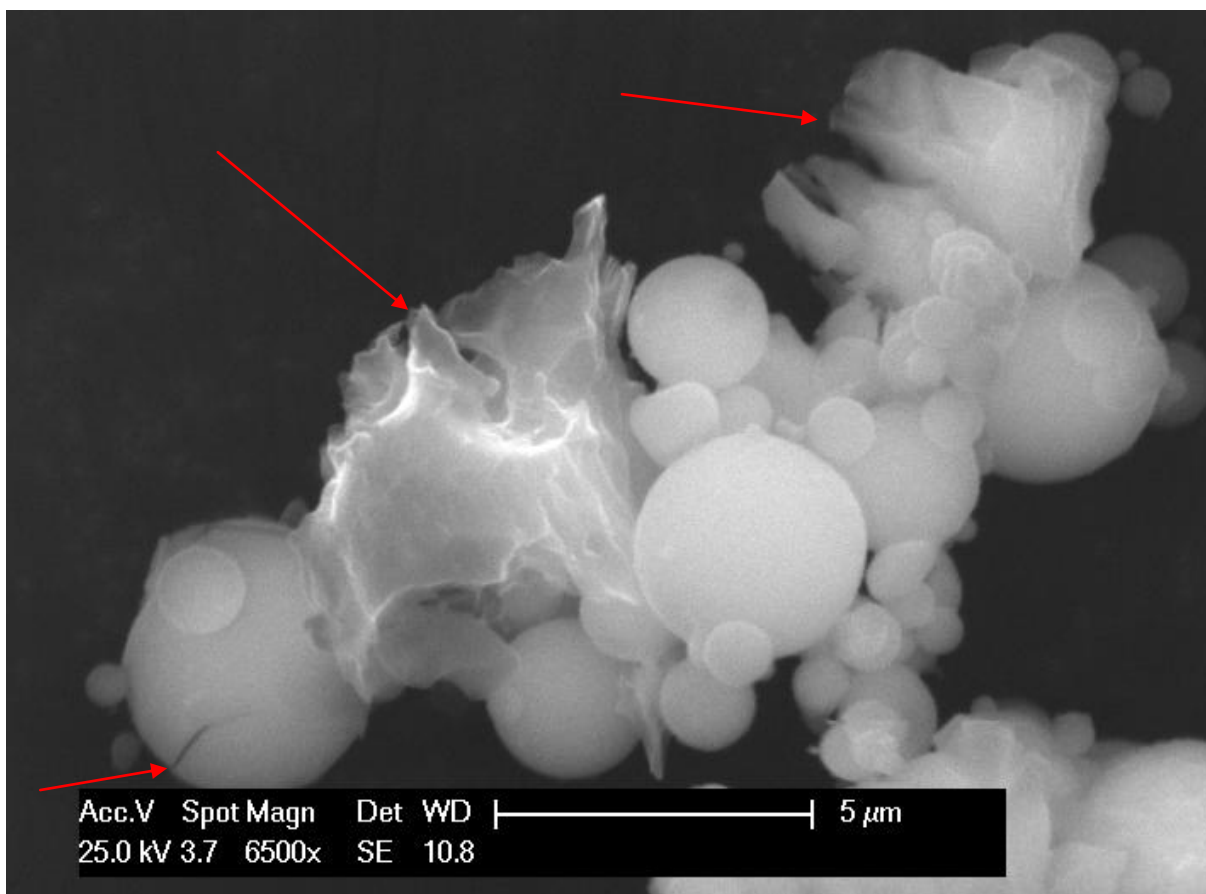
Pro experimentální část, jak bylo uvedeno již na začátku, byly vybrány 3 typy mlýnu pro mechanickou aktivaci EP. Obrázky 60 a 61 potvrdily, že i v laboratorním bubnovém mlýnu dochází k účinné mechanické aktivaci EP. Toto mletí má zřejmě největší účinky na zrna větší, která jsou deformována nebo jsou štěpena na části menší.

Na obrázcích 60 a 61 si menší částice tvarově zachovávají pravidelný kulový tvar. Pokud porovnáme 10 minutové mletí v laboratorním vibračním mlýnu s ostatními výsledky mechanické aktivace v ostatních dvou mlýnech, tak tento případ se nejvíce přibližuje 2.5 minutovému mletí ve vibračním bubnovém mlýnu.

Mikroskopický rozbor byl proveden i u EP mletého 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu. Potvrdil se dobrý efekt mechanické aktivace EP v tomto typu mlýnu podle dosažených výsledků připravených směsí. Na obrázcích 62 a 63 jsou vidět deformovaná zrna EP. Na obrázku 63 je dobře vidět trhlinu v zrně EP. Tak jako v předchozích výsledcích mletí i zde jsou přítomny úlomky zrn a zrna deformovaná, které zvyšují reaktivitu ve směsích. Protože je tento mlýn běžně používán v praxi, potvrdila se jeho spolehlivost při mechanické aktivaci těchto alternativních materiálů pro následnou přípravu geopolymerních hmot.



Obr. 62 Detail EP mletého 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu



Obr. 63 Detail EP mletého 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu

9.3 Granulometrický rozbor

Granulometricky se charakterizovaly vstupní a mechanicky aktivované EP a GVS, a to u všech 4 hlavních sérií experimentů. Rozbory byly realizovány v Laboratoři sypkých hmot Institutu dopravy Strojní fakulty VŠB-TU na přístroji FRITSCH ANALYSETTE 22. Vzorky byly připravovány jako suspenze v bezvodém etanolu. Měřicí rozsah přístroje je 1-1000μm.

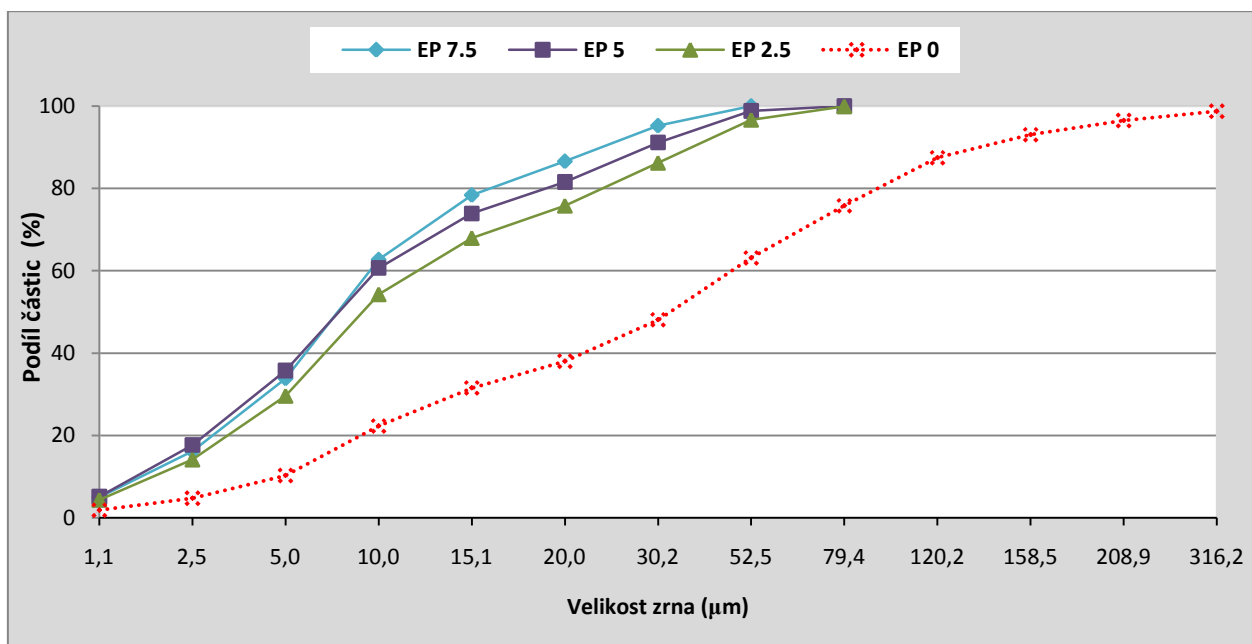
9.3.1 Granulometrický rozbor vzorků EP mletých v laboratorním vibračním mlýnu

EP byl mletý v laboratorním vibračním mlýně po dobu 2.5, 5 a 7.5 minut. Pro srovnání byl proveden granulometrický rozbor původního EP. Výsledky u jednotlivých vzorků popílků jsou uvedeny v přílohách 1-5. Pro porovnání jednotlivých popílků byly sestaveny kumulativní křivky (obr. 64) a tabulka 27.

Tabulka 27 Granulometrické složení EP v LVM

Kritéria [μm]	Doba mletí EP (min.)			
	0	2.5	5	7.5
Modus $_{(0.5)}$	32,422	8,875	7,419	7,434
Medián	70,869	7,820	6,860	7,859
d $_{(0.1)}$	4,661	1,688	1,449	1,496
d $_{(0.9)}$	134,020	35,771	28,531	22,958
Měrný povrch ($\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$)	365	491	524	529

Z výsledných součtových křivek vyplývá, že se zvyšující se mlecí dobou se zvyšuje podíl jemnějších částic. Výsledné kumulativní křivky mletého popílku se výrazně granulometricky liší od původního EP. Vybrané hodnoty pro stupnici x jsou vybrány z protokolu viz příloha 2.



Obr. 64 Graf podílů částic jednotlivých velikostí EP mletého v LVM

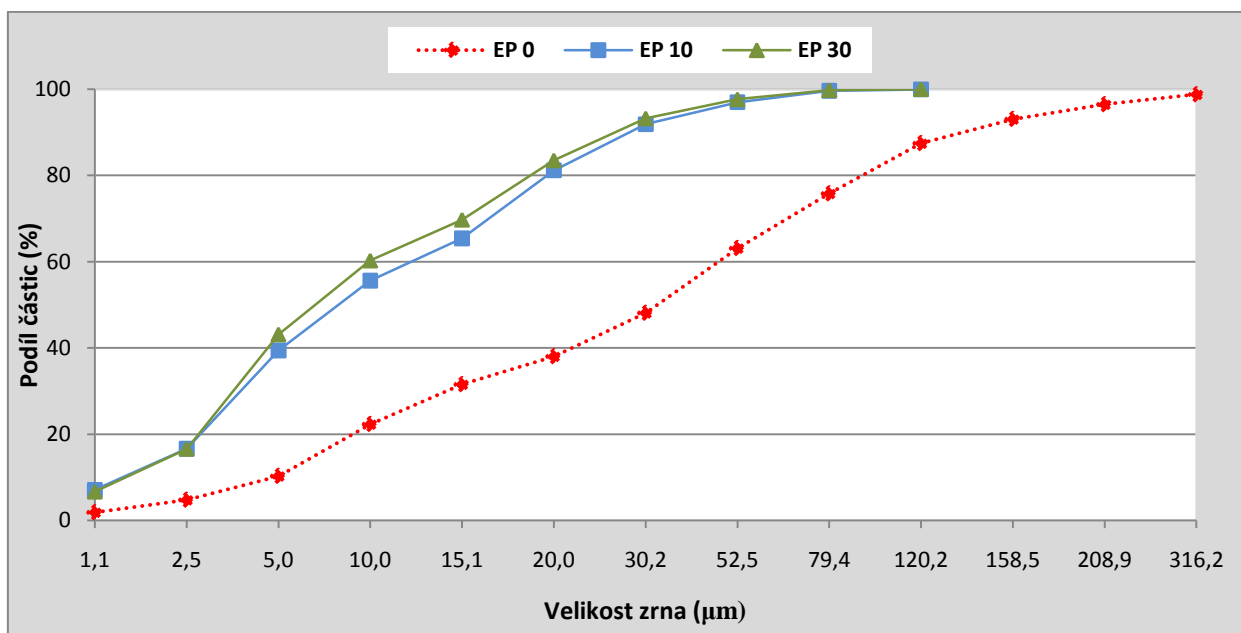
9.3.2 Granulometrický rozbor EP z laboratorního bubnového mlýnu

Byl proveden granulometrický rozbor rovněž na vzorcích EP, které byly mlety v laboratorním bubnovém mlýnu. Tabulka 28 porovnává vzorky EP nemletého, mletého 10 a 30 minut. Výsledky u jednotlivých vzorků popílku jsou uvedeny v přílohách 6 a 7.

Tabulka 28 Granulometrické složení EP mletého v LBM

Kritéria [μm]	Doba mletí EP (min.)		
	0	10	30
Modus $_{(0,5)}$	32,422	6,556	5,846
Medián	70,869	6,150	5,540
d $_{(0,1)}$	4,661	1,240	1,248
d $_{(0,9)}$	134,020	42,928	36,469
Měrný povrch ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	365	501	511

Z výsledků rozborů jednotlivých vzorků byly zpracovány součtové křivky rozložení velikostí částic (obr. 65). Lze říci, že čím delší je doba mletí, tím větší je pak podíl jemných částic v upravované surovině. Velikost nejmenších částic byla u všech měřených vzorků okolo $0,6\mu\text{m}$.



Obr. 65 Graf podílů částic jednotlivých velikostí EP mletého v LBM

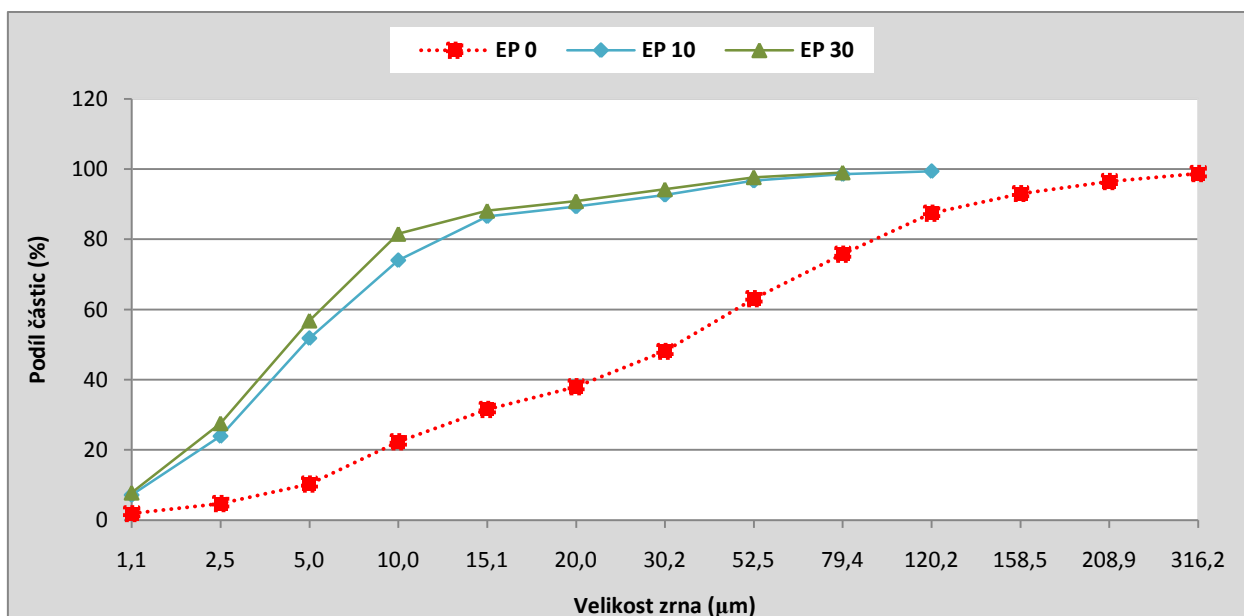
9.3.3 Granulometrický rozbor EP z poloprovozního bubnového mlýnu

Na základě dosažených výsledků mletí granulované GVS v poloprovozním bubnovém mlýnu byl v tomto mlýnu mletý i EP a to po dobu 10 a 30 minut. Granulometrie těchto dvou vzorků je uvedena v (tab. 29). Výsledky u jednotlivých vzorků popílek jsou uvedeny v přílohách 8 - 10.

Tabulka 29 Granulometrické složení EP mletého v PBM

Kritéria [μm]	Doba mletí EP (min.)		
	0	10	30
Modus $_{(0,5)}$	32,422	4,826	4,340
Medián	70,869	4,894	4,475
d $_{(0,1)}$	4,661	1,230	1,185
d $_{(0,9)}$	134,020	21,351	18,155
Měrný povrch ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	365	585	623

Pokud srovnáme mletí EP z různých typů mlýnů, tak tento způsob mletí a výsledná granulometrie EP se nejvíce blíží výsledkům z laboratorního vibračního mlýnu. Výsledné velikosti částic jsou nejmenší, podle všech použitých kritérií. V tomto mlýnu se současně mlelo 2000 g popílků, což je nejlepší situace v porovnání všech použitých mlýnů. Rovněž podle dalších výsledných hodnot optimální doba mletí v tomto mlýnu je 10 minut.



Obr. 66 Graf podílů částic jednotlivých velikostí EP mletého v PBM

9.4 Mikroskopický rozbor laserovým skenovacím konfokálním mikroskopem

Pro prvotní stanovení morfologie elektrárenského popílku byla navržena mikroskopická studie pomocí laserového skenovacího konfokálního mikroskopu. Stanovení velikosti a tvaru částic se provádělo v laboratořích CPIT VŠB-TU Ostrava konkrétně v laboratoři SIMD (Laboratoř integrity konstrukcí a designu materiálu) na laserovém skenovacím konfokálním mikroskopu LSKM na přístroji Olympus LEXT OLS 3100. Tímto pozorováním se zjišťovaly morfologické změny zrn původního a mletých popílků v jednotlivých typech mlýnů.

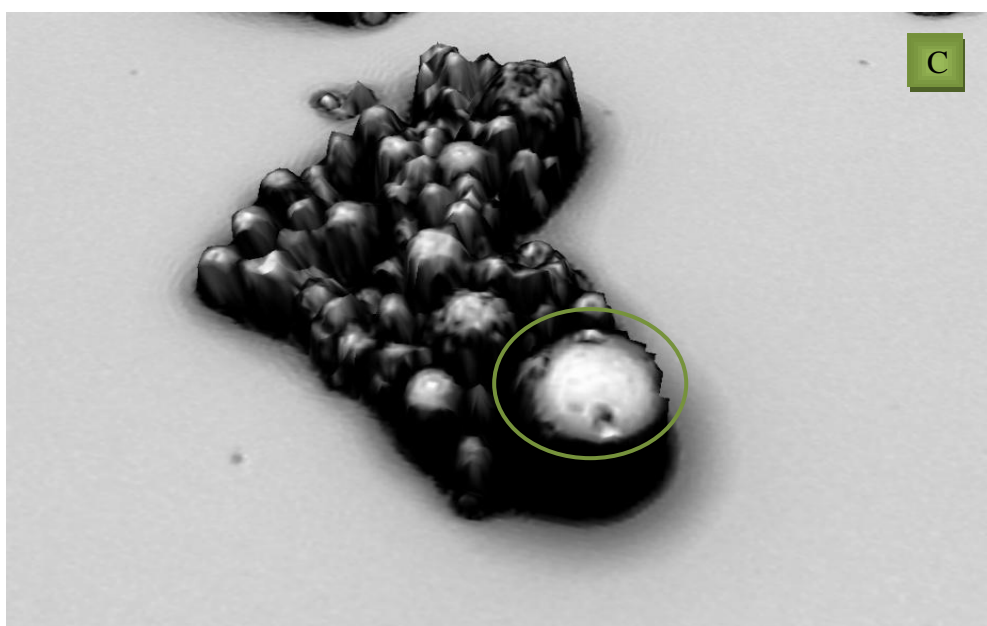
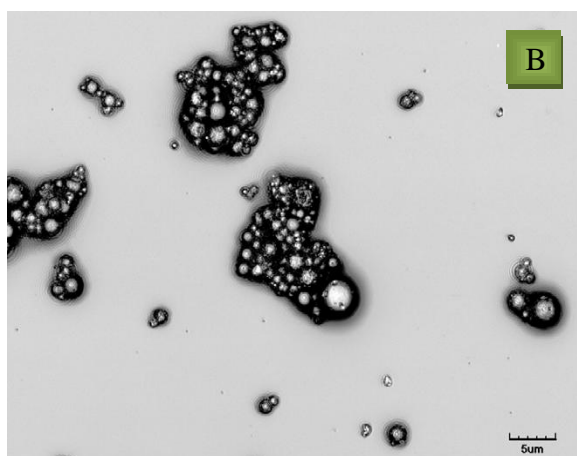
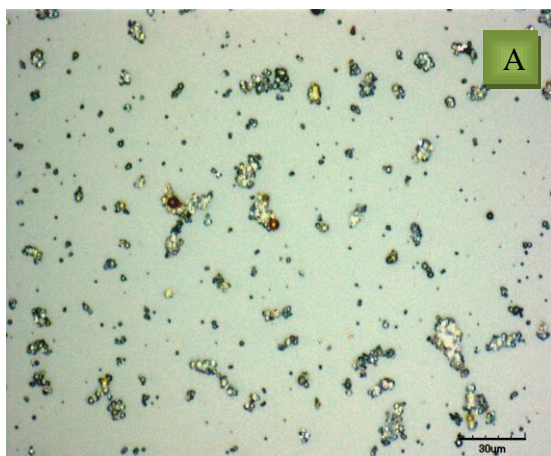
9.4.1 Mikroskopický rozbor laserovým skenovacím konfokálním mikroskopem EP mletého v laboratorním vibračním mlýnu

Nejprve byl analyzován nemletý elektrárenský popílek a pak další popílky s dobou mletí 2,5, 5 a 7,5 minuty v laboratorním vibračním mlýnu. Z popílku konkrétního typu se připravila suspenze v bezvodém etanolu a u každého popílku se proměřovala náhodně vybraná zrna.

Tabulka 30 Rozměry částic EP nemletého měřených pomocí LSK mikroskopu

Hodnoty velikostí zrn EP nemletého [μm]	
Průměr	1,34
Max.	3,08
Min.	0,73

V tabulce 30 jsou hodnoty velikostí náhodně vybraných zrn nemletého EP. Pro všechna měření bylo vybráno 18 zrn EP, u kterých byla stanovena velikost jejich průměru d. Průměrná hodnota velikostí zrn (průměr z 18 zrn), maximální hodnota zrna a minimální hodnota zrna EP.

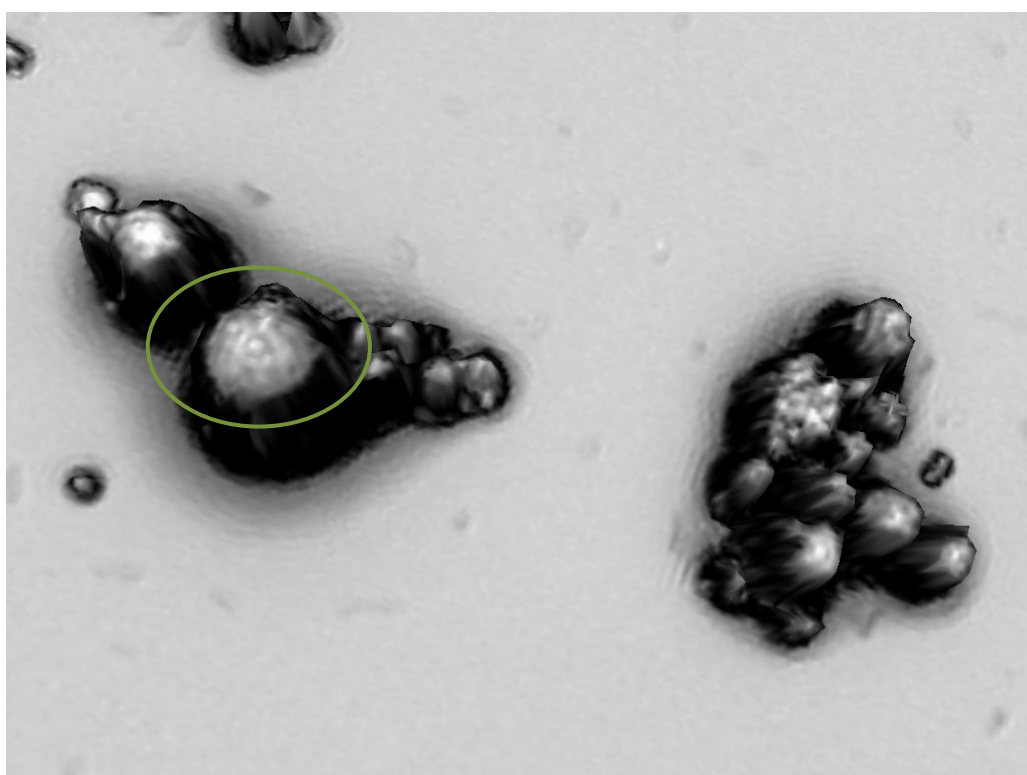


Obr. 67 Nemletý EP (foto A,B,C-detail zrna)

Na obrázku 67 (foto A, B, C) jsou snímky z konfokálního mikroskopu původního nemletého popílku. Vzorek je charakteristický jemnými kulovitými zrny, což svědčí o převažující přítomnosti skelné fáze.

Tabulka 31 Rozměry částic EP mletého 2.5 minuty v LVM, měřených pomocí LSK mikroskopu

Hodnoty velikostí zrn EP mletého 2.5 minuty v LVM [μm]	
Průměr	1,22
Max.	2,79
Min.	0,55

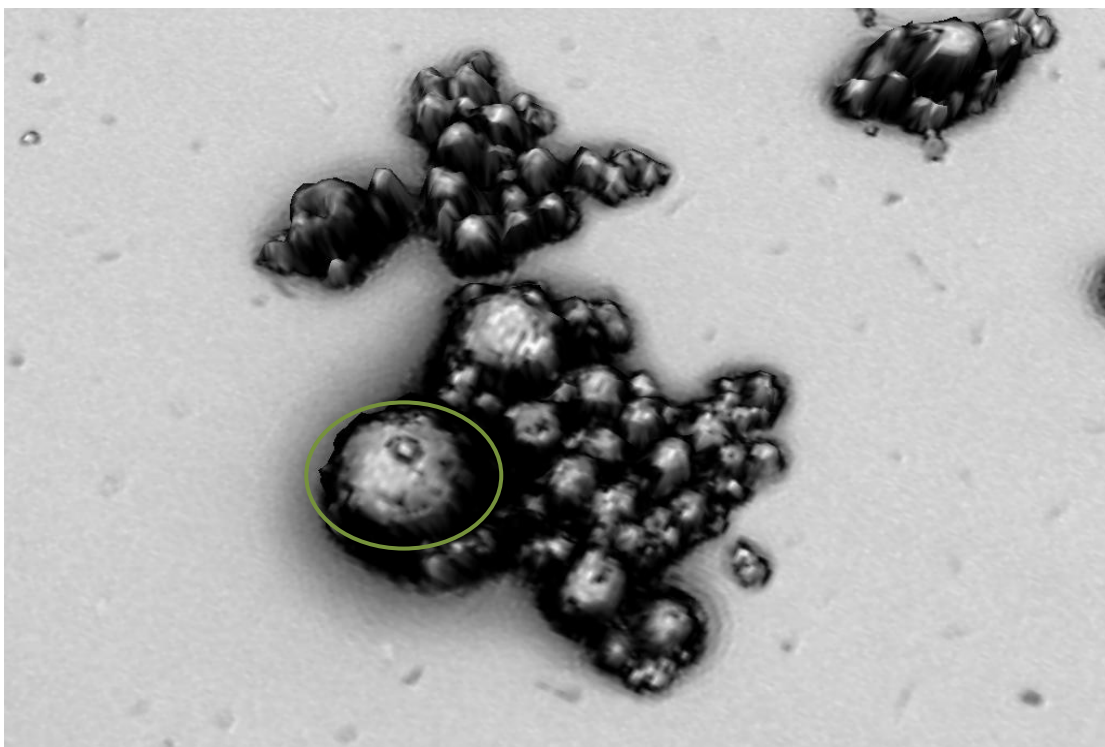


Obr. 68 Detail EP mletého 2.5 minuty v laboratorním vibračním mlýnu

Po 2.5 minutovém mletí EP zrna zachovávají stále kulový tvar, ale větší zrna jsou nepatrně deformována, obrázek 68.

Tabulka 32 Rozměry částic EP mletého 5 minut v LVM, měřených pomocí LSK mikroskopu

Hodnoty velikostí zrn mletého 5 minut v LVM [μm]	
Průměr	1,15
Max.	2,78
Min.	0,51

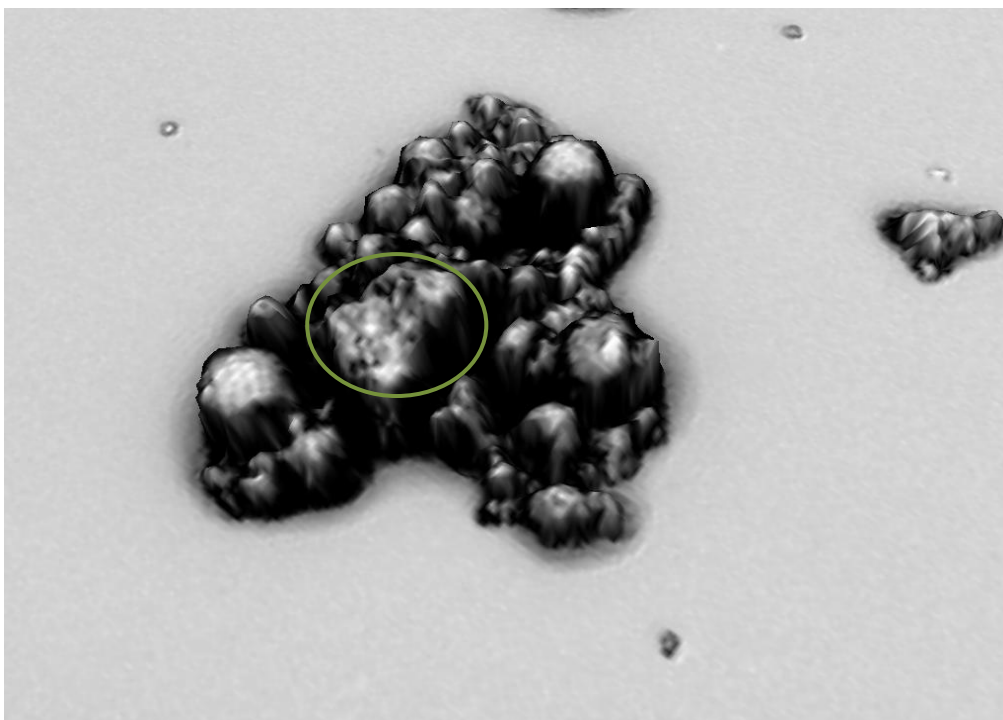


Obr. 69 Detail EP mletého 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu

Z detailu (obr. 69) je již jasně viditelné rozrušení původně hladké povrchové struktury zrn elektrárenského popílku po 5 minutové době mletí.

Tabulka 33 Rozměry částic EP mletého 7.5 minut v LVM, měřených pomocí LSK mikroskopu

Hodnoty velikostí zrn mletého 7.5 minuty v LVM [μm]	
Průměr	1,09
Max.	1,92
Min.	0,26



Obr. 70 Detail EP mletého 7.5 minuty v laboratorním vibračním mlýnu

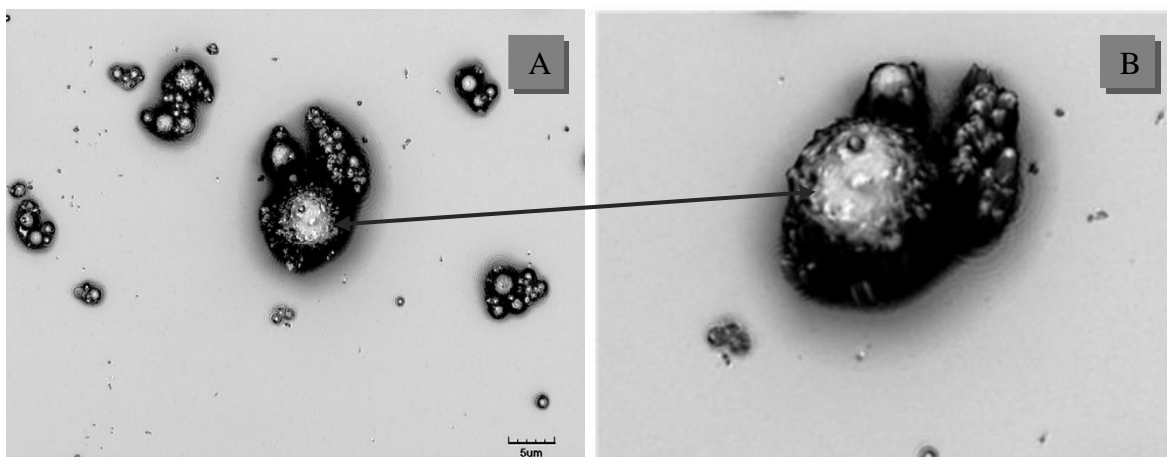
Z obrázku 70 je jasně viditelná destrukce největších zrn. Při pozorování tohoto vzorku elektrárenského popílku, který byl mletý 7.5 minuty, se již nevyskytovala tak četně velká zrna jako u předchozích popílků. Závěrem lze říci, že v tomto typu mlýnu dochází k zmenšování zrn popílku. Největší zrna jsou rozbíjena na menší části a tak dochází k zdrobňování jednotlivých částic elektrárenského popílku. Tento typ mlýnu má dostatečné účinky na destrukci zrn. Účinky mechanické aktivace byly potvrzeny na výsledných pevnostech připravovaných vzorků.

9.4.2 Mikroskopický rozbor EP mletého v laboratorním bubnovém mlýnu

Podobně jako u předešlého mikroskopického rozboru i zde se zjišťovaly změny částic mletých elektrárenských popílků. Sledovaly se změny popílku mletého 10 a 30 minut v laboratorním bubnovém mlýnu, opět byla měřena náhodně vybraná zrna.

Tabulka 34 Rozměry částic EP mletého 10 minut v LBM, měřených pomocí LSK mikroskopu

Hodnoty velikostí zrn EP mletého 10 minut v LBM [μm]	
Průměr	1,11
Max.	2,54
Min.	0,42

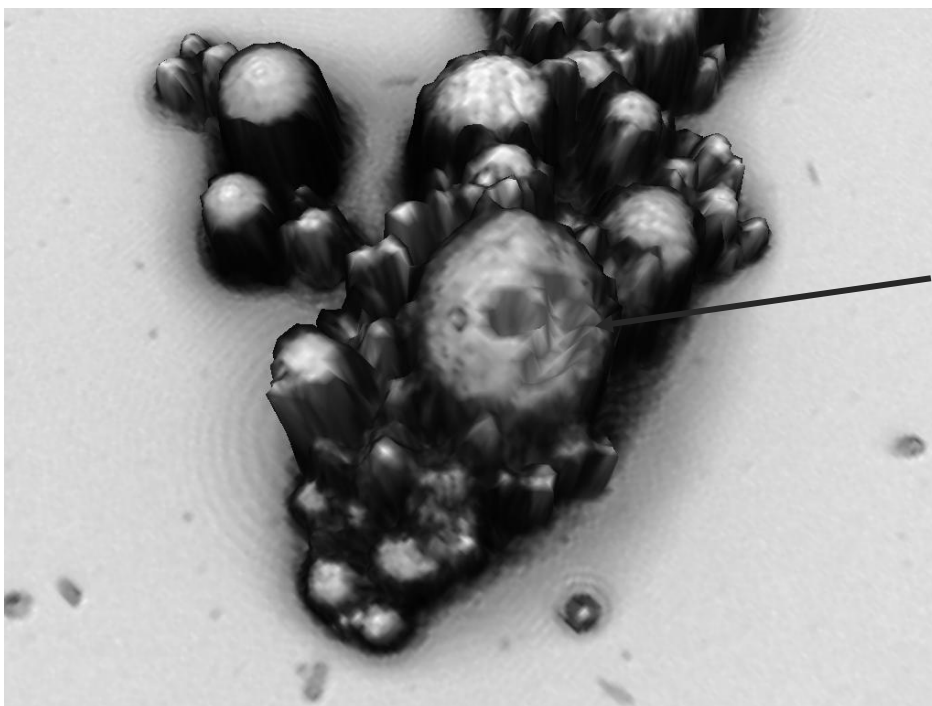


Obr. 71 EP mletý 10 minut v laboratorním vibračním mlýnu

Obrázek 71 ukazuje detail většího zrna elektrárenského popílku po 10 minutovém mletí v laboratorním bubnovém mlýnu. Na první pohled je jasně viditelné narušení povrchu částice zrna ve srovnání s původním popílkem. Porovnáním zrn elektrárenského popílku z experimentů 1 a 2 nacházejí se zde určité rozdíly. Z foto B je možné říci, že dochází k nabalování menších zrníček až prachu na povrch většího zrna.

Tabulka 35 Rozměry částic EP mletého 30 minut v LBM, měřených pomocí LSK mikroskopu

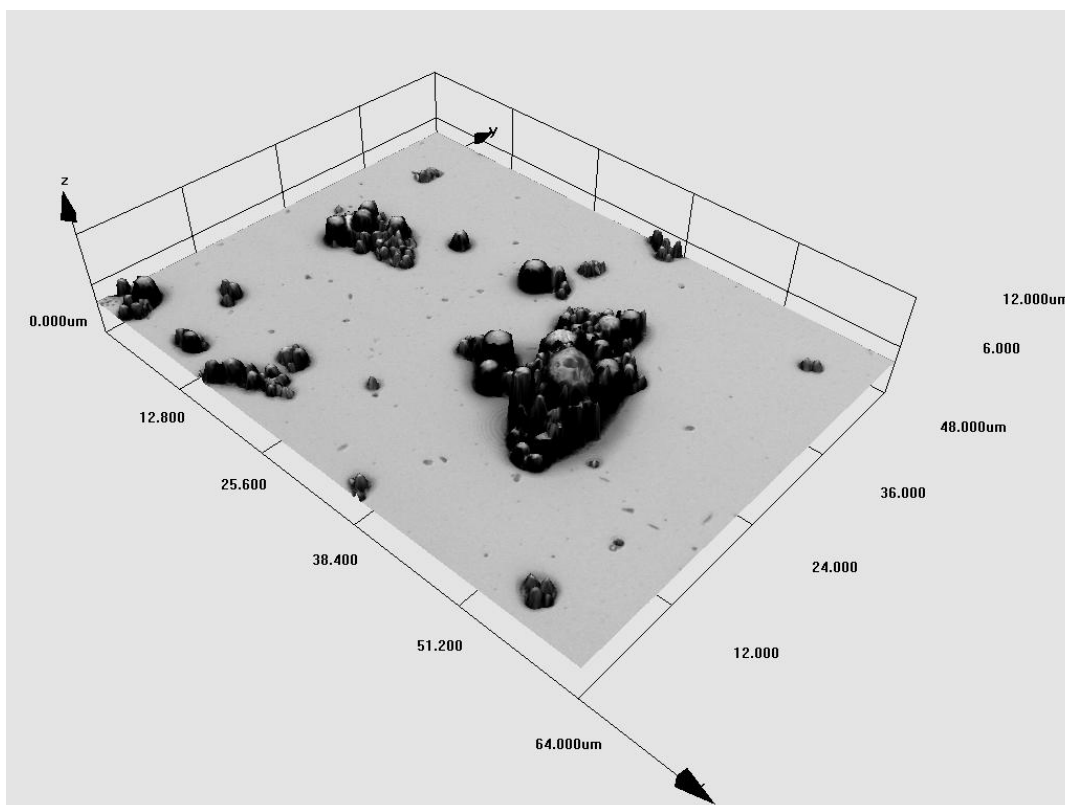
Hodnoty velikostí zrn EP mletého 30 minut v LBM [μm]	
Průměr	1,05
Max.	2,28
Min.	0,34



Obr. 72 Detail EP mletého 30 minut v laboratorním bubnovém mlýn

Jak bylo uvedeno v úvodu, tento laserový konfokální mikroskop umožňuje 3D zobrazení, které nabízí jiný pohled na mikrostrukturu částic elektrárenského popílku. Z (obr. 72) po 30 minutém mletí elektrárenského popílku je z fotky viditelné, že i když se doba mletí zvyšuje, jsou stále v popílku zachována kulová zrna střední velikosti. U těch největších dochází k postupnému rozpadu, jak je vidět na foto ve 3D (obr. 73).

Zvolená doba mletí a použitý typ mlýnu má vliv na strukturu popílku. Mechanická aktivace a její vliv na výsledné pevnosti u připravovaných vzorků se opět potvrdila, dochází k postupnému rozpadu a zmenšování částic. Jak se ukázalo při výsledných pevnostech, ne vždy přítomnost co nejmenší zrna přispívá k vyšším pevnostem, právě naopak dochází k opačnému efektu, zřejmě v důsledku vzniku shluků zrn popílku a tedy nerovnoměrné hydrataci.

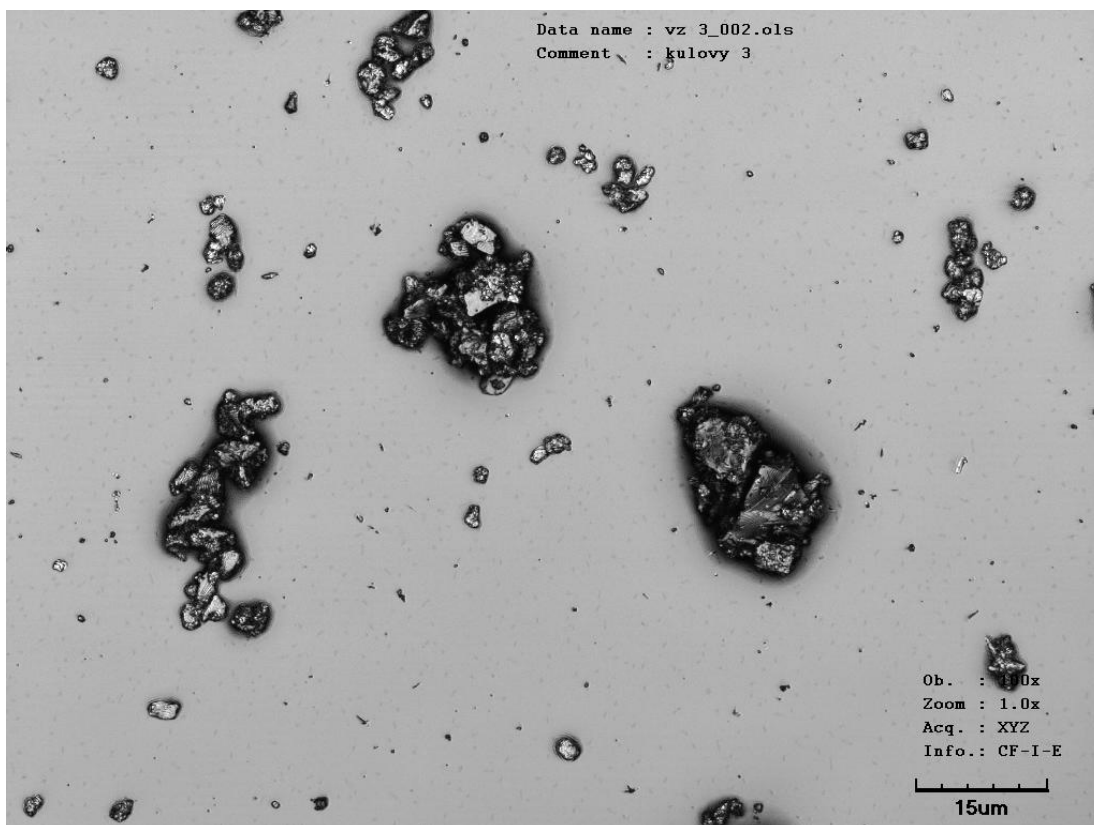


Obr. 73 3D zobrazení vzorku EP mletého 30 minut v laboratorním bubnovém mlýnu

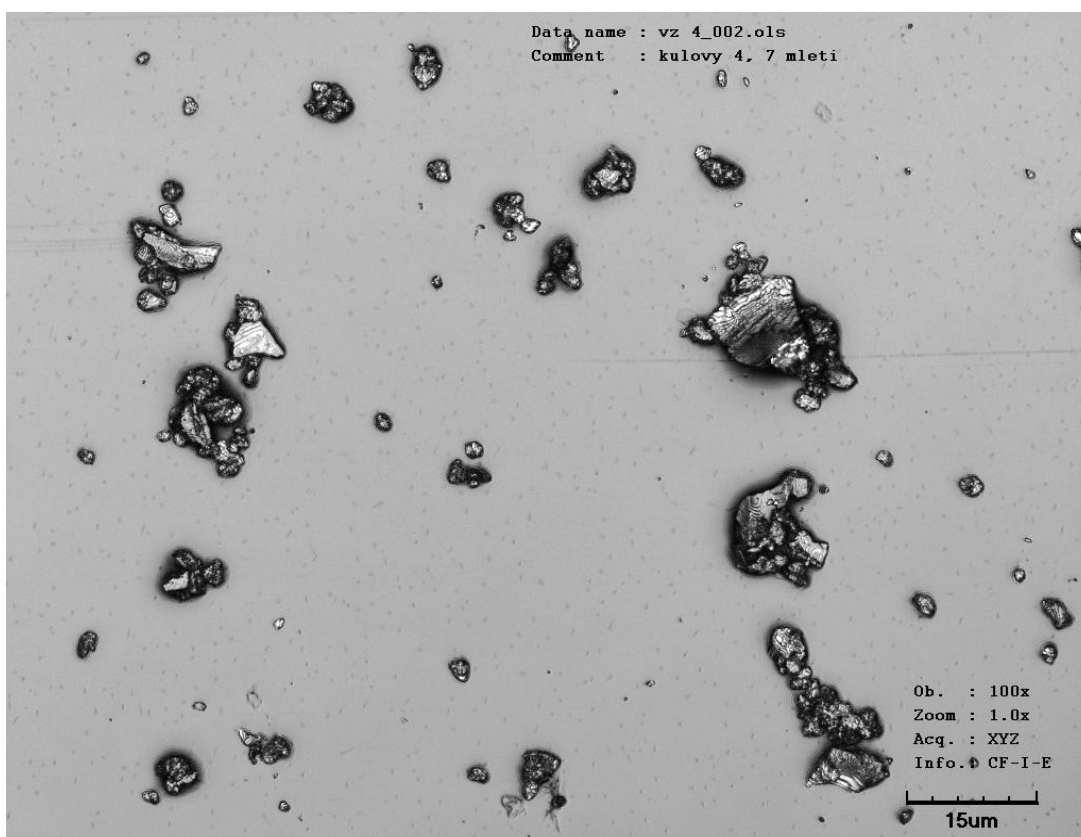
9.4.3 Mikroskopický rozbor GVS mleté v laboratorním vibračním mlýnu a poloprovozním bubnovém mlýnu

Pro analýzu GVS na laserovém skenovacím konfokálním mikroskopu byly vybrány 4 vzorky mleté GVS. Pro porovnání mletých strusek byly vybrány vzorky série typu G s označením 1PBM a 4 PBM, mleté v poloprovozním bubnovém mlýnu, vzorek označený jako 1 LVM mletý ve vibračním mlýnu a vzorek mletý průmyslově firmou Kotouč Štramberk, spol. s.r.o.. Cílem této analýzy bylo zjistit, zda jsou nějaké výrazné rozdíly ve tvarech, velikostech a rozložení velikostí částic vzorků GVS mleté ve třech různých typech mlýnů.

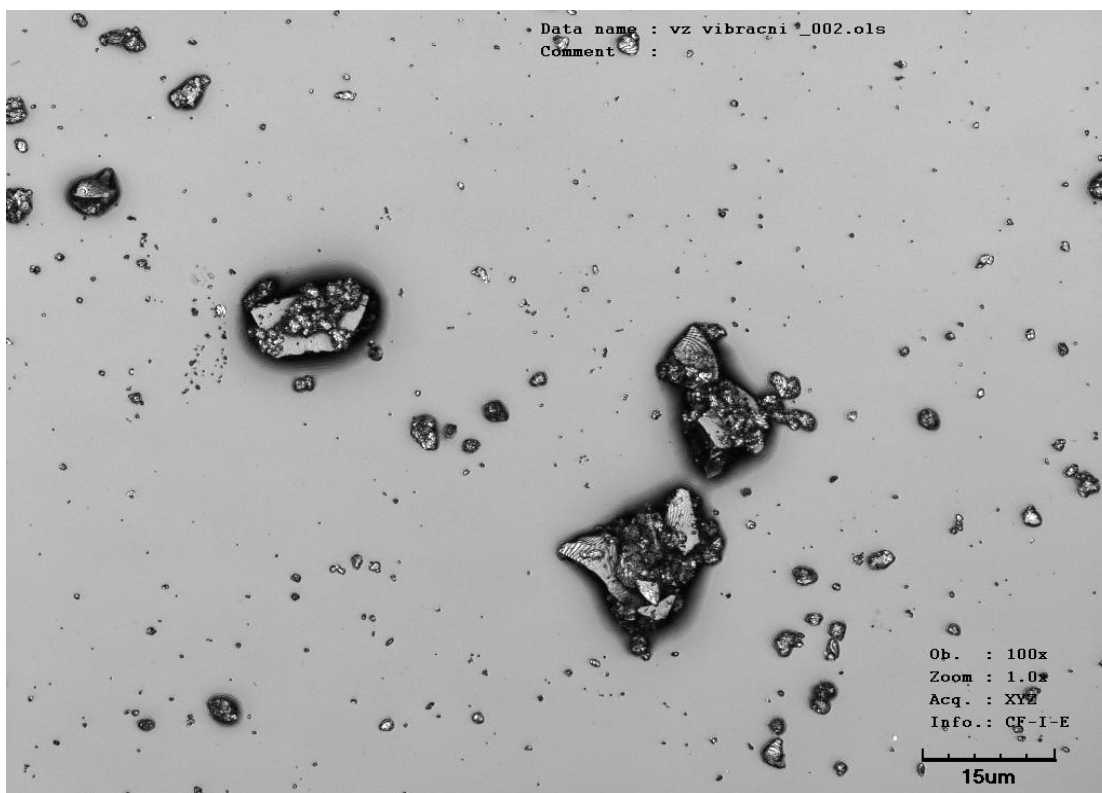
Pro detailnější posouzení tvaru jednotlivých částic posloužily obrázky 74-77. Z těchto snímků je patrné, že tvarově jsou si částice při různém typu mletí velice podobné. U vibračního mlýna se zdají být částice mírně zaoblenější. Mikrostrukturou jsou zna srovnatelná se zrny GVS mleté ve Štramberku.



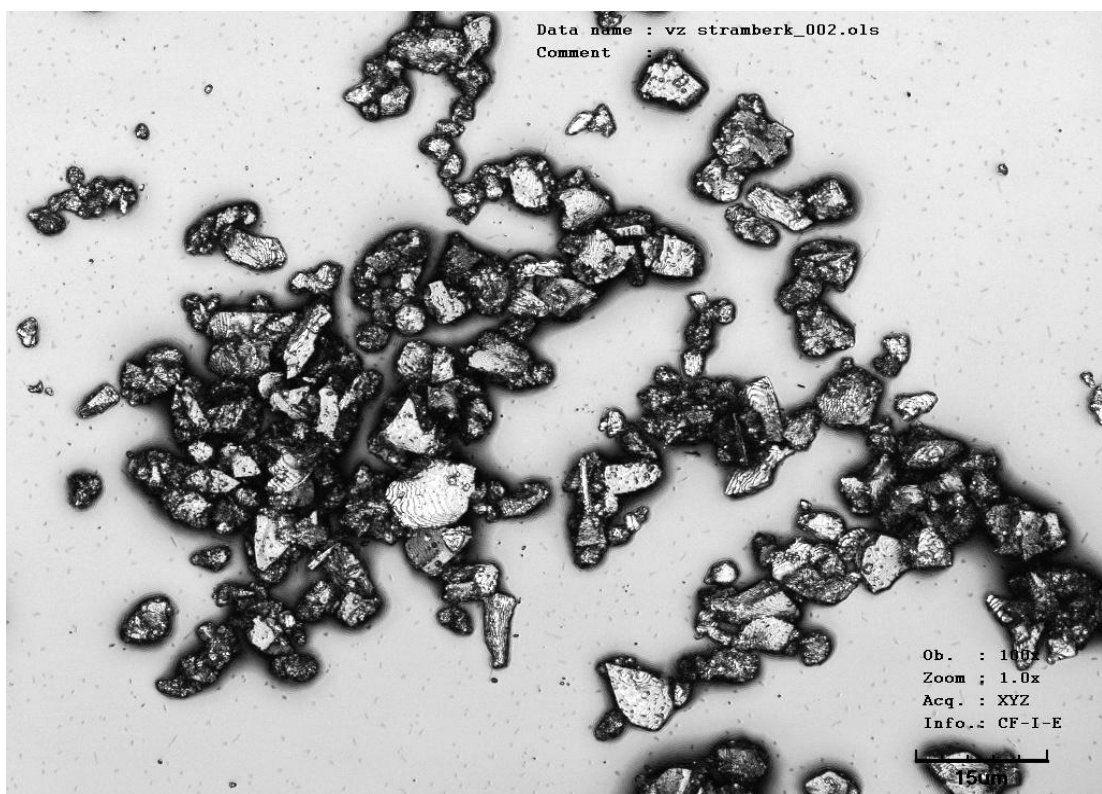
Obr. 74 GVS mletá 70 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu, vzorek 1 PBM



Obr. 75 GVS mletá 70 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu, vzorek 4 PBM



Obr. 76 GVS mletá 2 minuty v laboratorním vibračním mlýnu, vzorek 1LVM



Obr. 77 GVS mletá ve firmě Kotouč Štramberk

Tabulka 36 Rozměry částic mleté GVS, měřených pomocí LSK mikroskopu

Hodnota velikostí zrn mleté GVS v PBM [μm]				
Vzorek GVS	1 PBM	2 PBM	1 LVM	Štramberk
Průměr	4,17	3,76	2,19	6,04
Max.	10,51	5,76	3,10	15,27
Min.	2,17	1,58	1,32	2,50

Z výsledných hodnot měřených zrn (tab. 36) vyplývá, že nejmenší průměrný rozměr částic měl vzorek 1LVM mletý ve vibračním mlýnu (2,19 μm) a největší vzorek mletý průmyslově ve Štramberku (6,04 μm).

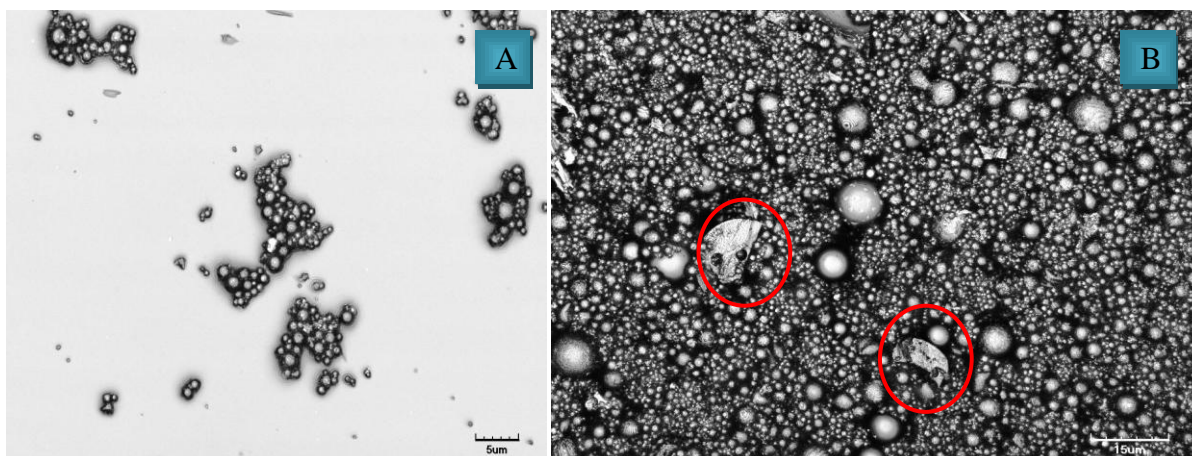
9.4.4 Mikroskopický rozbor EP mletého v poloprovozním bubnovém mlýnu

V těchto experimentech se zkoumala zrna elektrárenského popílku z poloprovozního bubnového mlýnu. V tomto případě byl EP mletý 10 a 30 minut. Mikrostrukturu ovlivňuje doba mletí EP při zachování konstantní náplně jak samotného EP, tak mlecích těles.

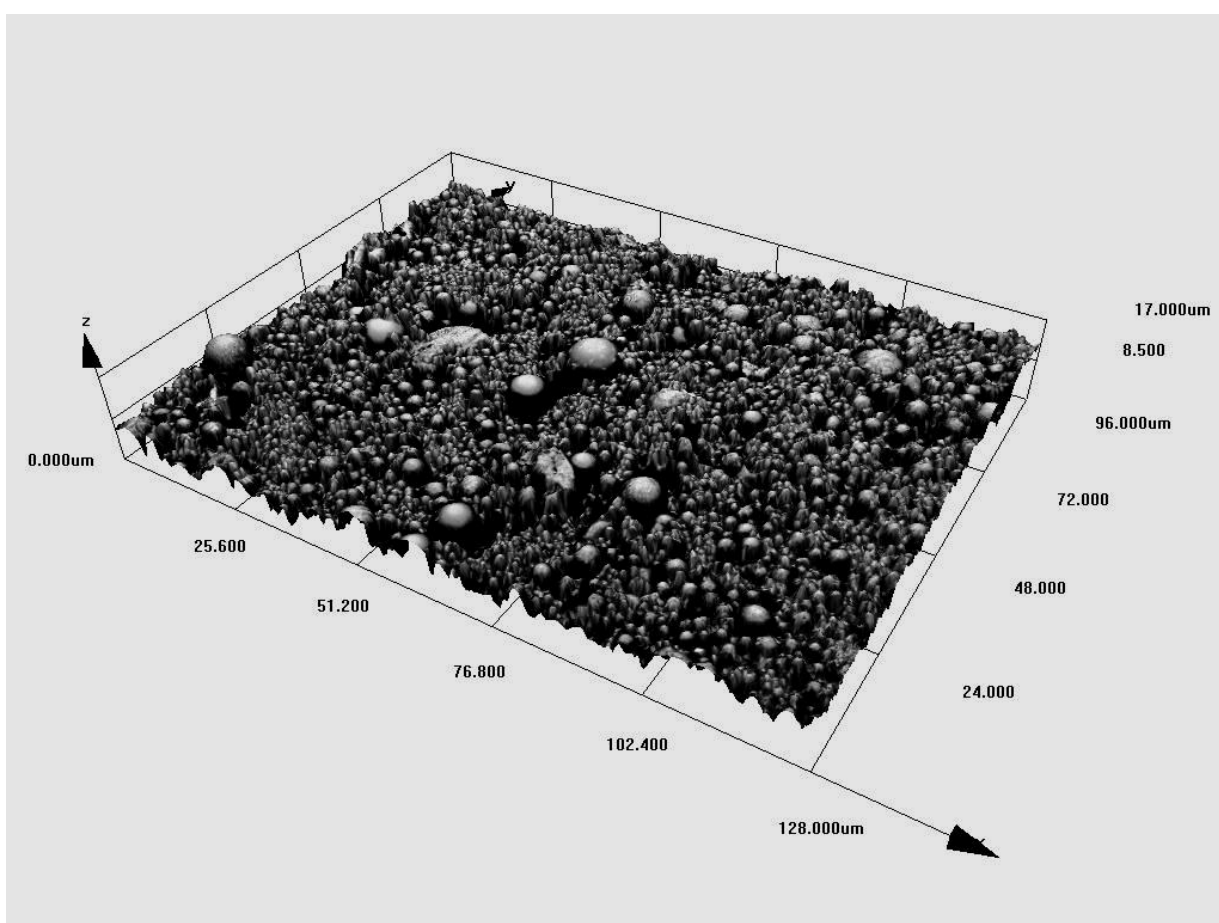
Tabulka 37 Rozměry částic EP mletého 10 minut v PBM, měřených pomocí LSK mikroskopu

Hodnoty velikostí EP mletého 10 minut v PBM [μm]	
Průměr	1,06
Max.	2,45
Min.	0,25

Ukázalo se, že výsledkem mletí je vyšší zastoupení menších částic elektrárenského popílku (obr. 78, foto B) a (obr. 79). Pokud porovnáme tabulky s měřenými hodnotami náhodně vybraných zrn, jejich průměrné hodnoty se snižují s dobou mletí.



Obr. 78 EP mletý 10 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu

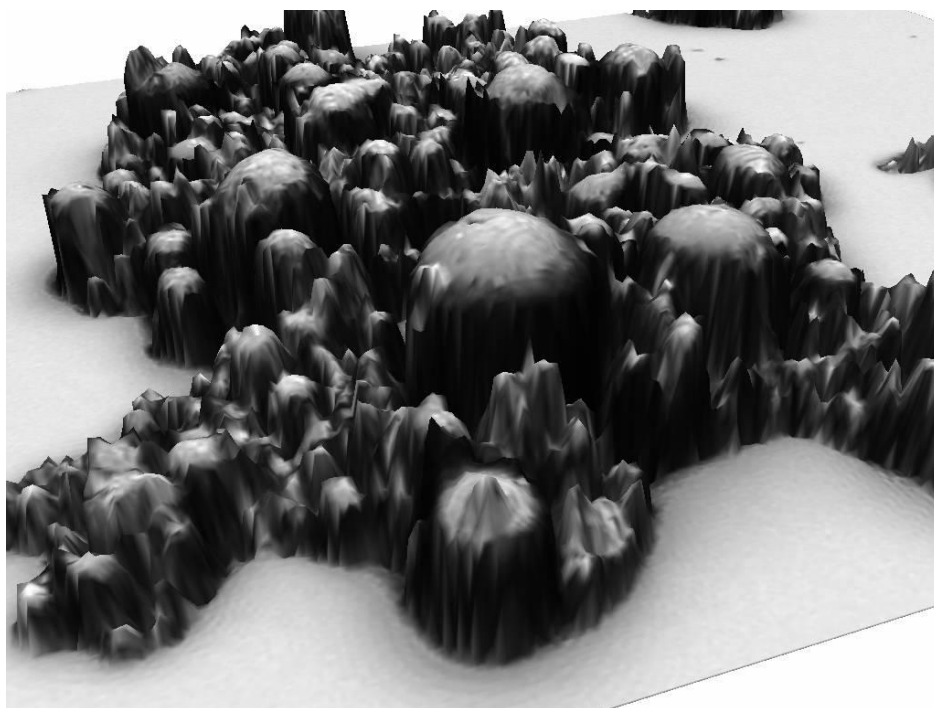


Obr. 79 3D zobrazení vzorku EP mletého 10 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu

Tento typ mlýnu se ze všech tří zkoušených mlýnů projevil jako nejlepší a vyhovující pro takový způsob úpravy elektrárenského popílku. Mechanická aktivace elektrárenského popílku v poloprovozním bubnovém mlýnu měla pozitivní vliv na výsledné pevnosti vzorků, které dosahovaly vyšších hodnot.

Tabulka 38 Rozměry částic EP mletého 30 minut v PBM, měřených pomocí LSK mikroskopu

Hodnoty velikostí zrn EP mletého 30 minut v PBM [μm]	
Průměr	0,95
Max.	2,31
Min.	0,14



Obr. 80 Detail EP mletého 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu.

9.5 Objemová hmotnost

Objemová hmotnost byla stanovena u všech vzorků po 2, 7 a 28 dnech hydratace. Výsledné hodnoty OH jsou vždy zprůměrovány ze tří naměřených hodnot. Hlavní sledovanou závislostí byl vliv mletí elektrárenského popílku na výsledné objemové hmotnosti kompozitů. Rovněž byly OH stanoveny u vzorků připravených z původní a mleté GVS. Graficky byly zpracovány objemové hmotnosti po 28 dnech a to u všech připravených sérií 1, 2, 3 a 4.

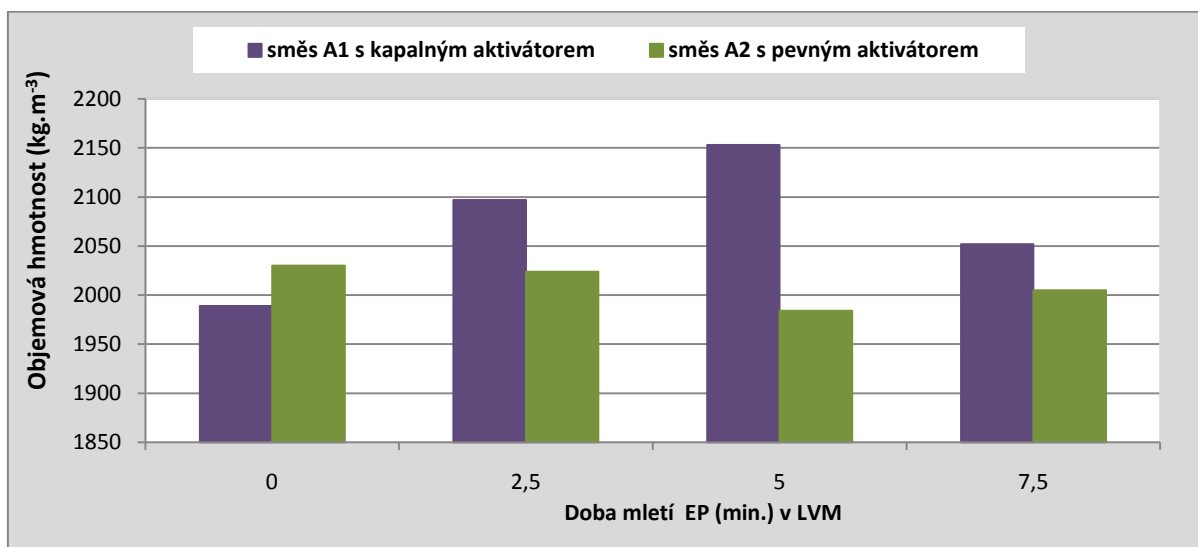
9.5.1 Objemové hmotnosti série experimentů 1

Objemová hmotnost (OH) byla stanovována u všech aktivovaných vzorků po 2, 7 a 28 dnech u směsí **A (70%GVS + 30%EP)** a směsí **B (85%GVS + 15%EP)**. Byly vypočteny průměrné hodnoty, které jsou v tabulce 39 a graficky znázorněny na (obr. 80). Při aktivaci vodním sklem se v průběhu hydratace objemové hmotnosti u jednotlivých konkrétních směsí velmi málo mění. S dobou hydratace by měly objemové hmotnosti mírně růst díky tomu, že póry se vyplňují hydratačními produkty.

Tabulka 39 OH vzorků typu A po 2, 7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý v LVB

Vzorek	Objemová hmotnost (kg.m^{-3})		
	2	7	28
A1/0	1952	1976	1989
A1/2.5	2038	2058	2097
A1/5	2053	2091	2153
A1/7.5	1962	1983	2052
A2/0	1928	1940	2030
A2/2.5	2000	2007	2024
A2/5	1952	1962	1984
A2/7.5	1945	1959	2005

Nejvyšších objemových hmotností dosáhla celkově série A1 (70% GVS + 30% EP) s kapalným aktivátorem a mletým EP konkrétně vzorek A1/5 až 2153 kg.m^{-3} . U nemletého EP směs A1/0 dosáhla nejnižších OH. Přemílání EP po dobu 5 minut nejvíce ovlivnilo výsledné OH, ale jen v případě směsí s kapalným aktivátorem.

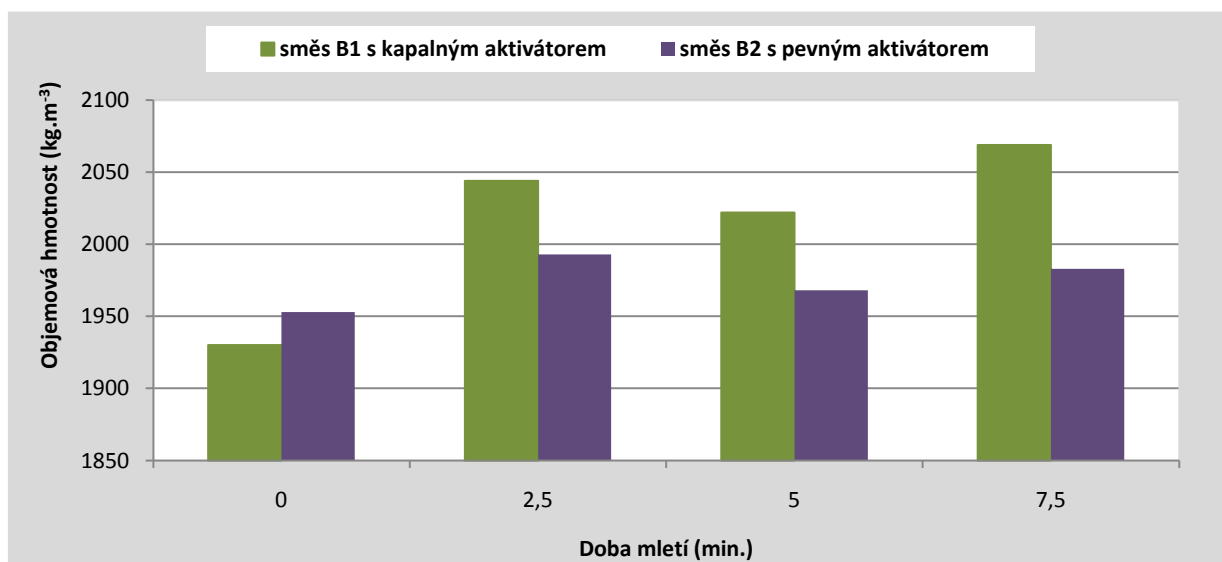


Obr. 81 OH vzorků typu A po 28 dnech hydratace v závislosti na době mletí EP v LVM

Tabulka 40 OH vzorků typu B po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý v LVM

Vzorek	Objemová hmotnost (kg.m^{-3})		
	2	7	28
B1/0	1857	1910	1930
B1/2.5	1961	1972	2044
B1/5	1941	1945	2022
B1/7.5	1964	2004	2069
B2/0	1853	1928	1953
B2/2.5	1942	1930	1993
B2/5	1960	1967	1968
B2/7.5	1968	1975	1983

Směs GVS a různě mletých popílků především u směsi B2 (85% GVS + 15% EP) s pevným aktivátorem se vyznačuje kolísavými hodnotami OH, což může být způsobeno nerovnoměrným rozložením pevného aktivátoru ve směsi, tabulka 40 a obr. 82. Výraznější změny OH se zjistily s nemletým popínkem, zřejmě nárůst souvisí s vyplňováním pórů původně dutých zrn hydratačními produkty. Mechanická aktivace EP celkově zvýšila OH oproti nemletému popínku a to u všech směsí jak s pevným tak kapalným aktivátorem. Tyto údaje lze považovat za důkaz intenzivnějšího průběhu hydratačních pochodů za přítomnosti menších částic EP.



Obr. 82 OH vzorků typu B po 28 dnech hydratace v závislosti na době mletí EP v LVM

9.5.2 Objemové hmotnosti série experimentů 2

Objemová hmotnost (OH) byla sledována u všech připravených vzorků směsí: **1 (95% GVS + 5% EP)**, směsi **2 (85% GVS + 15% EP)**, směsi **3 (70% GVS + 30% EP)** v této sérii: N (EP původní), K (EP mletý 10 minut), L (EP mletý 30 minut), viz tab. 8. Měření probíhala po 2, 7 a 28 dnech hydratace. Z naměřených hodnot byly vypočteny jejich průměry. Výsledné hodnoty pak byly přehledně zapsány do konečné (tab. 41).

Tabulka 41 OH vzorků typu N, K, L po 2, 7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý v LBM

Doba hydratace (dny)	Objemová hmotnost (kg.m^{-3})								
	N1/0	N2/0	N3/0	K1/10	K2/10	K3/10	L1/30	L2/30	L3/30
2	1956	1928	1952	1958	1918	1913	2014	1919	2002
7	1978	1958	1976	1970	1926	1990	2026	1933	2018
28	1988	1968	1986	1960	2013	2016	2035	1976	2036

Výsledné hodnoty objemových hmotností jsou velmi podobné hlavně v případě všech směsí, kde byl použit EP mletý 10 minut. Vysokých OH dosáhla směs L3/30 (70% GVS + 30% EP) kde OH byla po 28 dnech 2036 kg.m^{-3} . V tomto případě přemílání popílku nemělo příliš velký vliv na výsledné objemové hmotnosti.

9.5.3 Objemové hmotnosti série experimentů 1 a 3

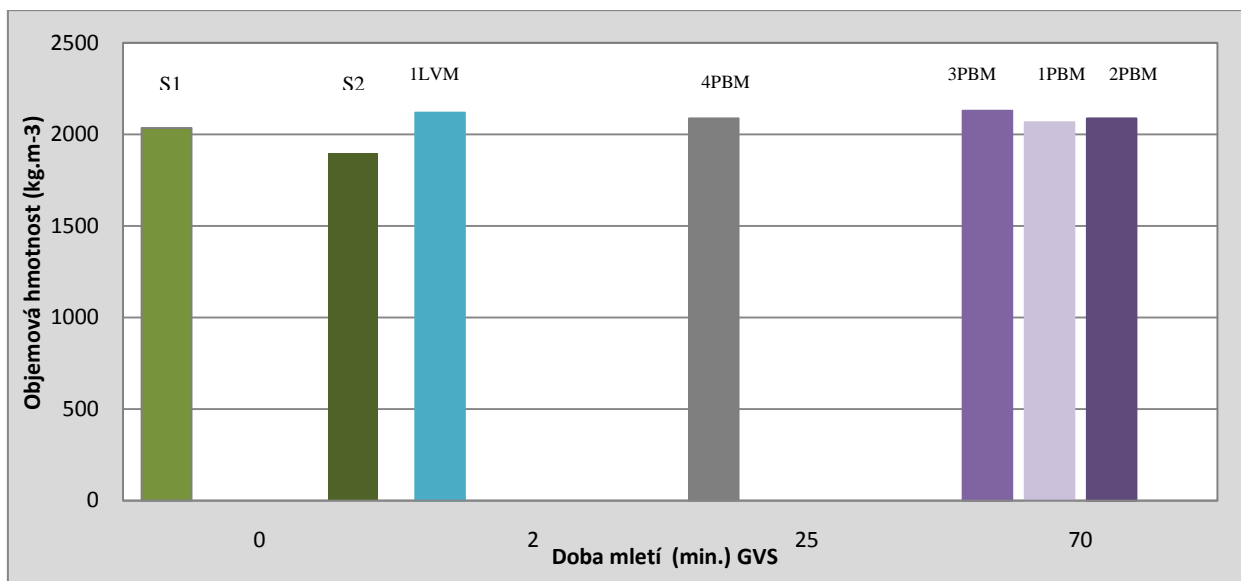
Objemová hmotnost (OH) aktivovaných vzorků byla stanovována po 2, 7 a 28 dnech hydratace. Vzorky byly připraveny pouze ze 100%-ní GVS: série G, což je GVS aktivovaná vodním sklem upraveným na silikátový modul $M_s = 2$. GVS byla mletá v laboratorním vibračním mlýnu a poloprovozním bubnovém mlýnu. Série S: vzorek S1 byl aktivován vodním sklem s upraveným silikátovým modulem $M_s = 1$. Vzorek S2 je aktivace pevným Na_2SiO_3 . Oba vzorky byly připraveny z původní GVS (dodávané firmou Kotouč Štramberk).

Tabulka 42 OH vzorků typu G a S po 2, 7 a 28 dnech hydratace, GVS mletá v PBM, LVM a Kotouč Štramberk

Doba hydratace (dny)	Objemová hmotnost (kg.m^{-3})						
	1PBM	2PBM	3PBM	4PBM	1LVM	S1	S2
2	2101	2046	2123	2007	2088	2036	1951
7	2111	2090	2122	2074	2111	2004	1923
28	2087	2067	2130	2087	2119	2000	1900

Byly vypočteny průměrné hodnoty ze 3 vzorků, výsledky jsou uvedeny v tabulce 42. Z naměřených hodnot vyplývá, že při aktivaci vzorků mleté GVS aktivované vodním sklem objemová hmotnost v průběhu hydratace mírně roste do 7 dnů hydratace. Od 7. dne už zůstává objemová hmotnost vzorků hydratovaných ve vlhkém uložení bez výraznějších změn.

U směsí S1 a S2, kde GVS byla dodána již mletá, OH klesala a to v obou případech. U vzorku S2 jsou OH v porovnání jak se vzorkem S1 tak s ostatními vzorky mnohem nižší. Tento fakt může být způsoben použitým pevným alkalickým aktivátorem, který nepodporuje intenzivní průběh hydratace.



Obr. 83 OH vzorků typu G a S po 28 dnech hydratace v závislosti na době mletí, GVS mletá v PBM, LVM a Kotouč Štramberk

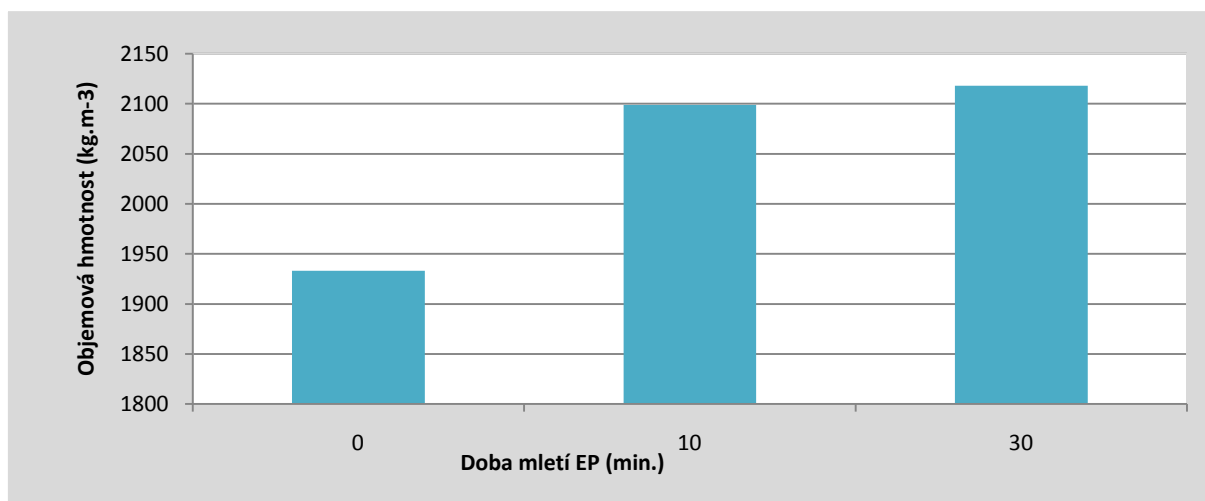
Způsob úpravy GVS v PBM byl zvolen na pracovišti poprvé a proto byly zkoušeny různé podmínky během tohoto mletí. Na základě těchto nastavení (náplň, otáčky, doba mletí) lze konstatovat, že mletí GVS v těchto zařízeních je účinné a výhodné, lze takto granulovanou GVS nadále upravovat.

9.5.4 Objemové hmotnosti série experimentů 4

Objemová hmotnost u směsi typu X, s EP mletým v poloprovozním bubnovém mlýnu o složení (70% GVS + 30% EP), byla opět stanovena po 2, 7 a 28 dnech. Výsledné hodnoty jsou v (tab. 43) a graficky na (obr. 84). V tomto případě výraznější účinek měla 30 minutová mechanická aktivace EP. OH v tomto případě dosáhla 2118 kg.m⁻³. V porovnání s ostatními typy mlýnů je tato OH nejvyšší.

Tabulka 43 OH vzorků typu X po 2, 7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý v PBM

Doba hydratace (dny)	Objemová hmotnost (kg.m ⁻³)		
	X/0	X/10	X/30
2	1952	2069	2052
7	1976	2083	2085
28	1933	2099	2118



Obr. 84 OH vzorků typu X po 28 dnech hydratace v závislosti na době mletí EP v PBM

9.6 Pevnosti v tlaku

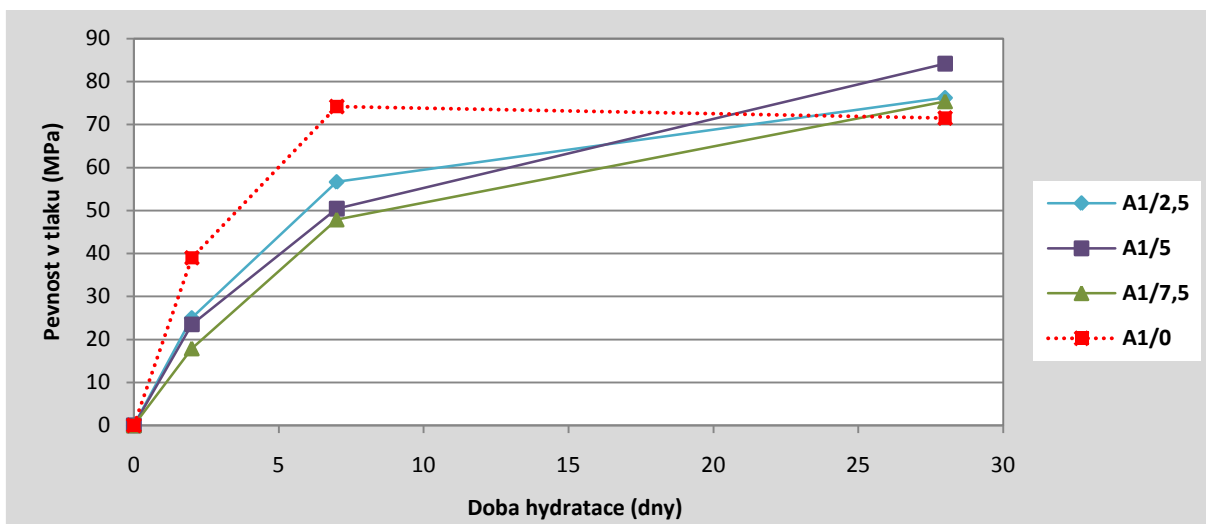
Zkoušky pevnosti v tlaku (PTL) byly provedeny u všech připravených sérií experimentů 1, 2, 3 a 4. PTL byla stanovena po 2, 7, a 28 dnech hydratace, u vybraných vzorků po 90 a 180 dnech hydratace. Hodnoty PTL byly stanoveny v MPa. V kapitolách 1.6.2-1.6.5 v tabulkách jsou uvedeny průměrné hodnoty paralelních vzorků, vypočítaný rozptyl σ byl na úrovni maximálně ± 3 MPa.

9.6.1 Pevnosti v tlaku série experimentů 1

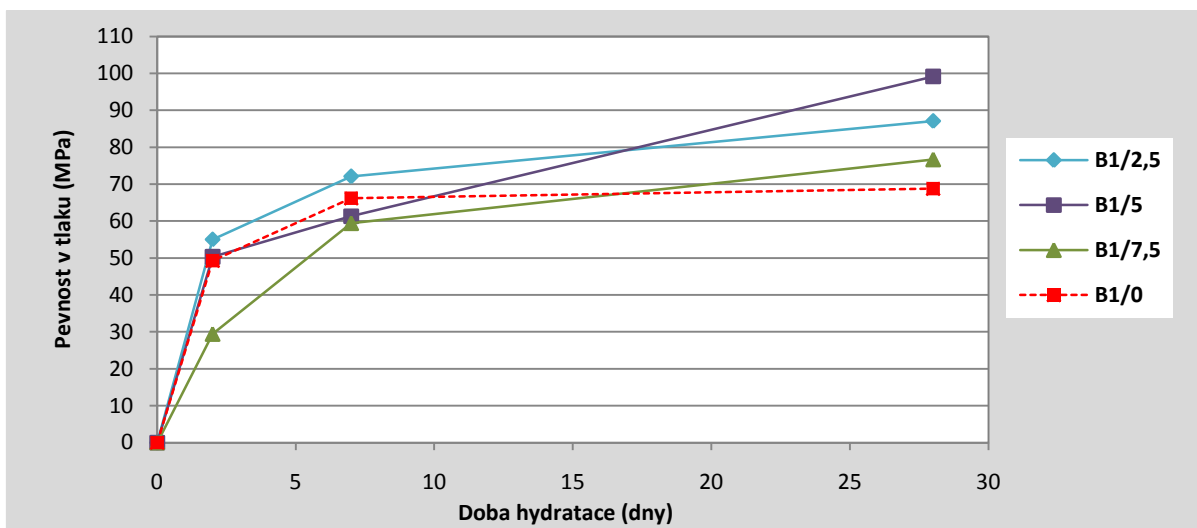
Pevnost v tlaku u směsí typu **A (70% GVS + 30% EP)**, **B (85% GVS + 15% EP)** a **S (100% GVS)** měla zhodnotit chování vzorků připravených s rozdílným složením směsí a zvoleným typem alkalického aktivátoru (vodního skla a pevného Na_2SiO_3). Alkalické aktivátory byly upraveny na $M_s = 1$, vnášely 5 hm.% Na_2O . Další sledovanou závislostí byla doba mletí EP (2,5, 5 a 7,5 minut) v laboratorním vibračním mlýnu (LVM). Vzorky s původním popínkem jsou označovány s 0 (0 minut mletí).

Tabulka 44 PTL vzorků typu A a B s kapalným aktivátorem po 2, 7, 28, 90 a 180 dnech hydratace, EP mletý v LVM

Doba hydratace (dny)	PTL (MPa)							
	A1/0	A1/2.5	A1/5	A1/7.5	B1/0	B1/2.5	B1/5	B1/7.5
2	39,0	25,0	23,5	17,9	49,3	55,0	50,3	29,4
7	74,2	56,7	50,4	47,9	66,2	72,1	61,3	59,4
28	71,5	76,3	84,2	68,0	68,8	87,1	99,2	76,7
90	91,6	105,3	99,5	102,0	75,3	87,0	99,1	76,8
180	93,3	118,7	112,0	110,8	76,1	79,0	100,4	111,0



Obr. 85 PTL vzorků typu A s kapalným aktivátorem, mletí EP v LVM



Obr. 86 PTL vzorků typu B s kapalným aktivátorem, mletí EP v LVM

Výsledné pevnosti v tlaku vzorků A1 a B1 s kapalným aktivátorem (vodním sklem) jsou uvedeny v (tab. 44) a grafický průběh na (obr. 85 a 86). Průběh křivek dokumentuje tendenci zvyšování PTL s dobou hydratace u všech směsí připravených s kapalným alkalickým aktivátorem.

Pevnosti hmot typu B, tedy s 15 hm.% popílku, jsou ve všech případech vyšší než u stejně připravovaných hmot A (s 30 hm.% popílku ve výchozí směsi). Potvrzuje se tím skutečnost, že pevnostní parametry kompozitů jsou dané především podílem alkalickou aktivací vznikajících C-S-H fází, k jejichž tvorbě je zdrojem především GVS. Popílek zřejmě málo přispívá k vytváření C-S-H fází, jak lze odvodit z jeho chemického složení.

Z posouzení relací mezi kompozity stejného složení (A nebo B), lišících se kvalitou popílku, jsou zřejmé tyto skutečnosti:

- Původní nemletý popílek v počátečních fázích hydratace působí jako stabilní plnivo, zabezpečuje poměrně vysoké pevnosti hmot. Další nárůst pevností je menší než u vzorků s mechanicky aktivovanými popílkami.

- Směsi s popínkem mletým ve vibračním mlýně vykazují intenzivnější růst pevností hmot. Po 28 dnech hydratace se nejvyšší pevnosti v tlaku zjistily u směsi s popínkem mletým 5 minut, tendence dalšího růstu je zřejmá z (tab. 44).
- O něco nižší pevnosti, především v počátečních stádiích hydratace, vykazují hmoty s popínkem mletým 7.5 minuty. Pravděpodobnou příčinu je vysoká jemnost popínku, která brání lepším kontaktům zrn strusky s alkalickým aktivátorem a projevuje se zpomalením průběhu hydratačních dějů.
- Významně vysokých PTL dosáhly vzorky se 30 hm.% mletých popínků po 180 dnech hydratace – nad 110 MPa, což je důkazem mechanické aktivace popínků mletím a příznivého vývoje mikrostruktury kompozitů tohoto typu.

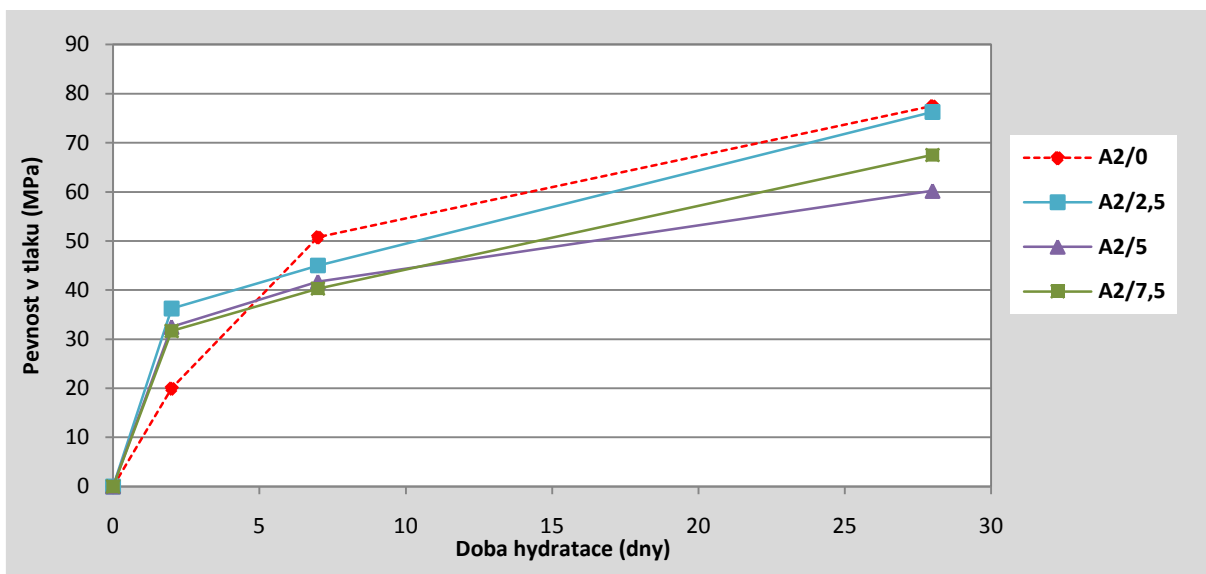
Tabulka 45 PTL vzorků typu A a B po 2, 7, 28 a 90 dnech hydratace s pevným aktivátorem, EP mletý v LVM

Doba hydratace (dny)	PTL (MPa)							
	A2/0	A2/2.5	A2/5	A2/7.5	B2/0	B2/2.5	B2/5	B2/7.5
2	20,0	36,3	32,5	31,7	32,5	37,1	32,1	25,4
7	50,8	45,0	41,7	40,3	62,5	56,7	54,2	60,0
28	77,5	76,0	60,2	67,5	75,4	64,6	85,8	68,8
90	80,8	73,7	93,8	100,4	92,5	79,1	96,4	108,3

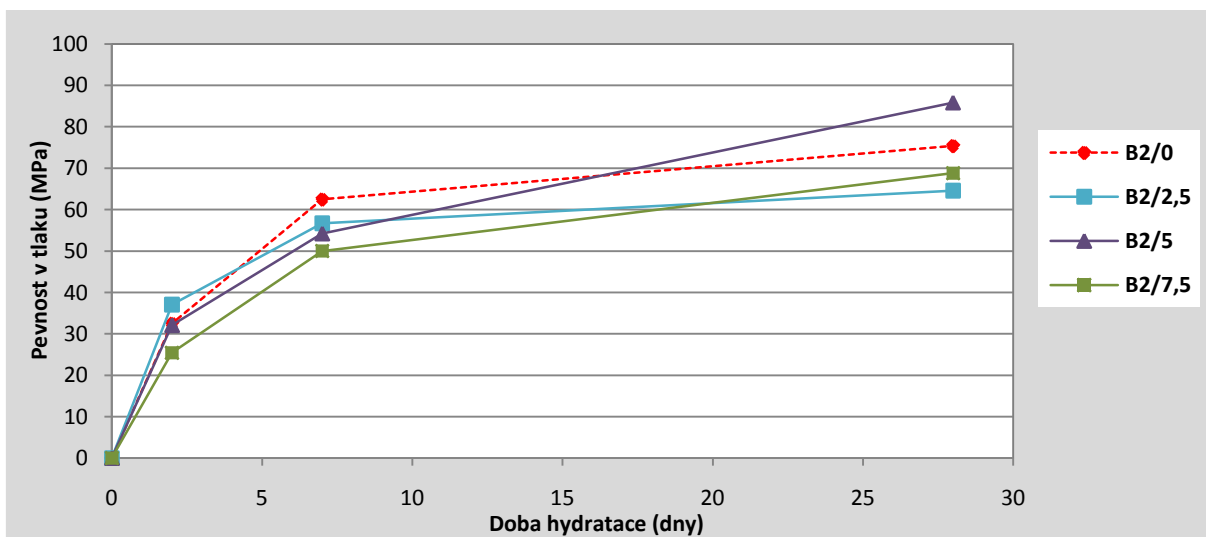
Při aplikaci pevného alkalického aktivátoru (Na_2SiO_3) byla snaha o zajištění obdoby postupu s běžným kapalným aktivátorem. V obou případech měl aktivátor modul $M_s = n\text{SiO}_2:n\text{Na}_2\text{O}$ rovný 1, dávkoval se v množství vnášejícím 5 hm.% Na_2O . V případě pevného aktivátoru se pevné složky (včetně aktivátoru) rozmíchaly s destilovanou vodou přidávanou pro dosažení vizuálně stejné konzistence směsí.

Podmínky pro průběh alkalické aktivace se přesto liší: zjistilo se, že tvorba hydratačních produktů je pomalejší (pevnosti vykazují mírnější nárůst) v prvních 28 dnech reakcí při použití pevného aktivátoru. Rozdíl je zřejmě způsobený postupným rozpouštěním pevného Na_2SiO_3 , což mění alkalitu prostředí a tedy podmínky průběhu hydratačních procesů. Dlouhodobě se pevnosti při použití obou způsobů vyrovnávají.

Vliv zrnitosti popínků lze hodnotit podobně – v systému jemně mletého popínku jsou reakční děje zpomalené nedostatkem kontaktů pevných fází s aktivačním roztokem, proto krátkodobé pevnosti jsou lepší u směsí s popínkem mletým jen 2.5 minuty. Je nutné vyzdvihnout skutečnost, že aplikace pevného aktivátoru a záměsové vody místo silně alkalického roztoku vodního skla je značně jednodušší, nevyžaduje žádná bezpečnostní opatření při manipulaci k přípravě kompozitů. Pro technickou praxi by tato skutečnost byla velmi závažnou okolností.



Obr. 87 PTL vzorků typu A s pevným aktivátorem po 2,7, a 28 dnech hydratace, EP mletý v LVM



Obr. 88 PTL vzorků typu B s pevným aktivátorem po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP mletý v LVM

U vzorků B série (85% GVS + 15% EP) je optimální doba mletí EP v LVM 5 minut a to u obou variant s použitím jak kapalného aktivátoru u vzorků B1, tak pevného Na_2SiO_3 u vzorků B2, viz obr. 87 a 88. U vzorků B1/5 je PTL 99 MPa a u vzorků B2/5 je PTL 86 MPa s rovnoměrným nárůstem pevností v tlaku. Lze konstatovat, že u těchto vzorků je složení směsi 85hm% GVS a 15hm.% EP výhodné pro vývoj pevností a to s použitím jak kapalného aktivátoru vodního skla u vzorků B1 tak pevného Na_2SiO_3 u vzorků B2 s dávkou 5% Na_2O a 5 minutové době mletí EP u obou vzorků. Směs B1, kde je 15%-ní obsah EP, dosahuje vyšších pevností oproti pevnostem s použitým nemletým popílkem.

V případě vzorků série A (70% GVS + 30% EP) se příznivě projevila době mletí EP 2.5 minuty. Vzorky A1/2.5 a A2/2.5 dosáhly pevnost v tlaku po 28 dnech hydratace na úrovni 76 MPa.

V experimentální části nebyly pouze zjišťovány závislosti PTL na délce hydratace (po 2, 7 a 28 dnech), ale i vliv doby mletí elektrárenského popílku na výsledné pevnosti připravovaných vzorků. Ne vždy delší doba mletí popílku zajistí vyšší pevnosti a tedy schopnost lepšího proreagování s ostatními složkami ve směsi.

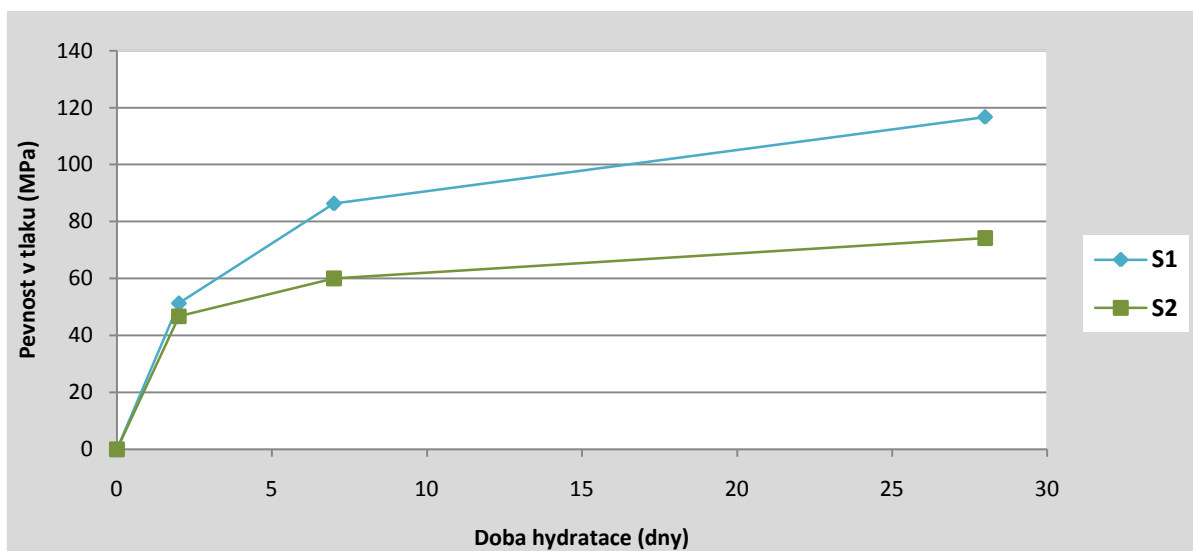
Analýza série typu S

Vzorky S1 a S2 byly připravené ze 100 % GVS bez přídavku EP. Do vzorků S1 se přidávalo kapalné vodní sklo a do vzorků S2 pevný alkalický aktivátor Na_2SiO_3 , silikátový modul u obou aktivátorů byl $M_s = 1$. Tak jako u předchozích směsí dávka Na_2O ve směsi byla 5 hm.%.

S dobou hydratace se u obou vzorků zvyšovaly pevnosti. Zde se potvrdil předpoklad, že GVS zapříčiňuje reakcí s aktivátorem vznik CSH fází, které přispívají k vysokým pevnostem. U vzorku S1 dosáhla PTL po 28 dnech 116 MPa. Opět je vliv kapalného alkalického aktivátoru výraznější oproti použití pevného aktivátoru, viz tabulka 46 a obrázek 89.

Tabulka 46 PTL vzorků typu S po 2, 7 a 28 dnech hydratace

Doba hydratace (dny)	PTL (MPa)	
	S1	S2
2	51,3	46,7
7	86,3	60
28	116,7	74,2



Obr. 89 PTL vzorků typu S s kapalným a pevným alkalickým aktivátorem

9.6.2 Pevnosti v tlaku série experimentů 2

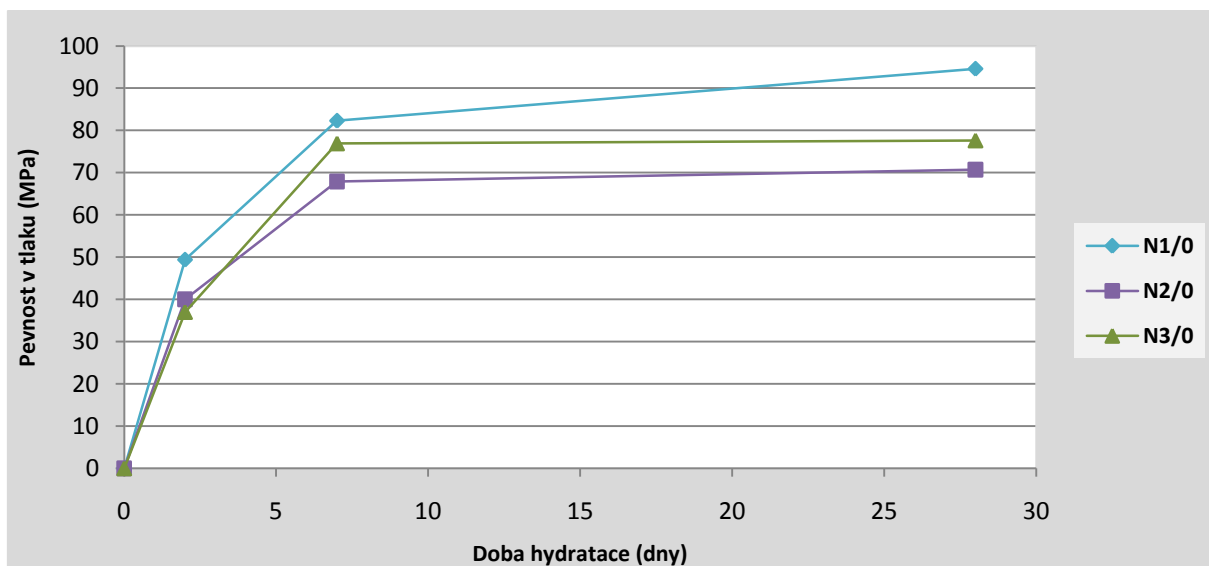
V sérii experimentů 2 se vyhodnocovala PTL rovněž po 2, 7, 28 a navíc po 250 dnech pro vzorky lišící se podílem jednotlivých složek, ale také úpravou vstupních surovin. Elektrárenský popílek byl použit jak nemletý tak mechanicky upravený. Úprava popílku proběhla v laboratorním bubnovém mlýně (LBM), EP byl mletý 10 a 30 minut. Podrobné

označení vzorků viz tabulka 47. Jednotlivé směsi pak byly složeny z **95% GVS + 5% EP (ozn. 1)**, **85% GVS + 15% EP (ozn. 2)** a **70% GVS + 30 % EP (ozn. 3)**. Označení N je pro EP původní, K = EP mletý 10 minut, L = EP mletý 30 minut. Směsi se aktivovaly vodním sklem upraveným na $M_s = 1$, dávkou 5 hm.% Na_2O .

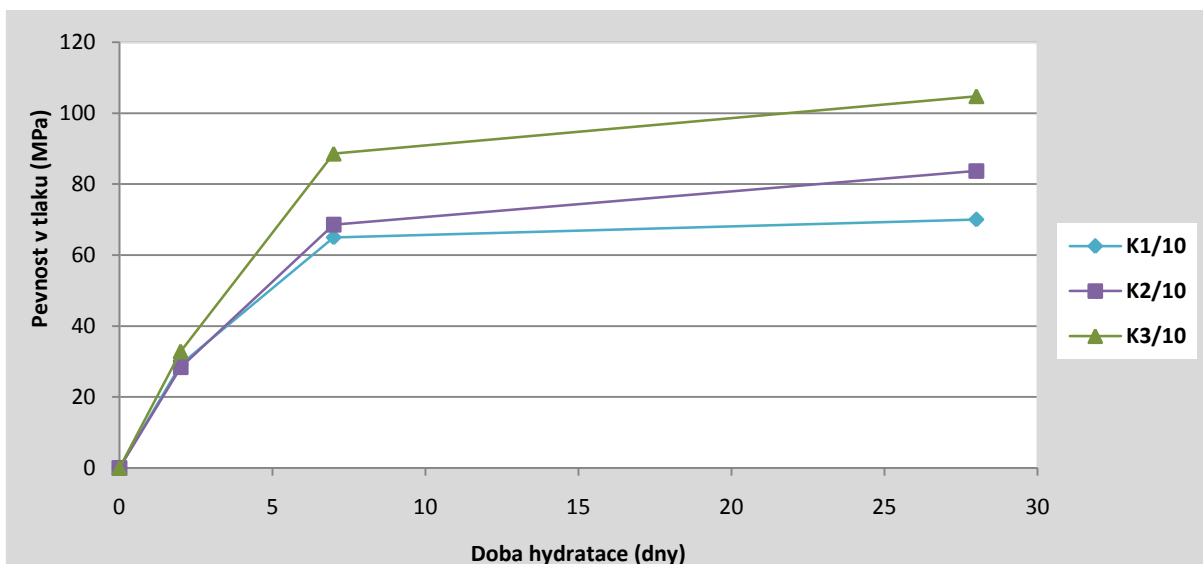
Tabulka 47 PTL vzorků typu N, K a L po 2,7, 28 a 250 dnech hydratace, EP mletý v LBM

Doba hydratace (dny)	PTL (MPa)								
	N1/0	N2/0	N3/0	K1/10	K2/10	K3/10	L1/30	L2/30	L3/30
2	49,4	40,8	37,0	29,2	28,4	32,9	38,1	30,4	27,7
7	82,3	67,9	76,9	65,0	68,6	88,6	62,2	45,3	55,0
28	94,6	70,7	77,6	70,0	83,7	104,8	70,0	71,0	78,9
250	104,4	119,8	84,9	98,0	85,1	96,8	75,0	81,3	128,2

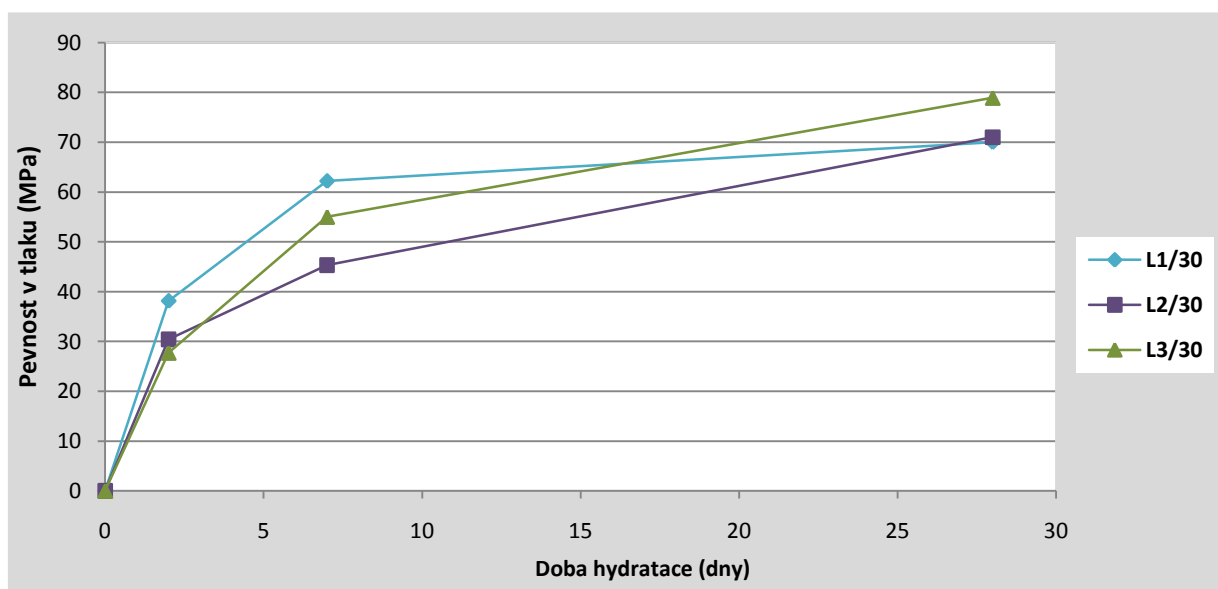
V těchto experimentech se vytvořily 3 směsi lišící se poměrem GVS k EP a dobou mletí EP. Směsi N s původním (nemletým) popínkem dosáhly výraznějších pevností v počátečním stádiu hydratace oproti směsím s mletým EP. Nově navržený 95% obsah GVS v kombinaci s 5%EP se potvrdil jako vhodný pro přípravu těchto směsí. Zvýšený obsah GVS zaručí dostatečnou tvorbu CSH fázi.



Obr. 90 PTL vzorků typu N po 2,7 a 28 dnech hydratace s nemletým EP

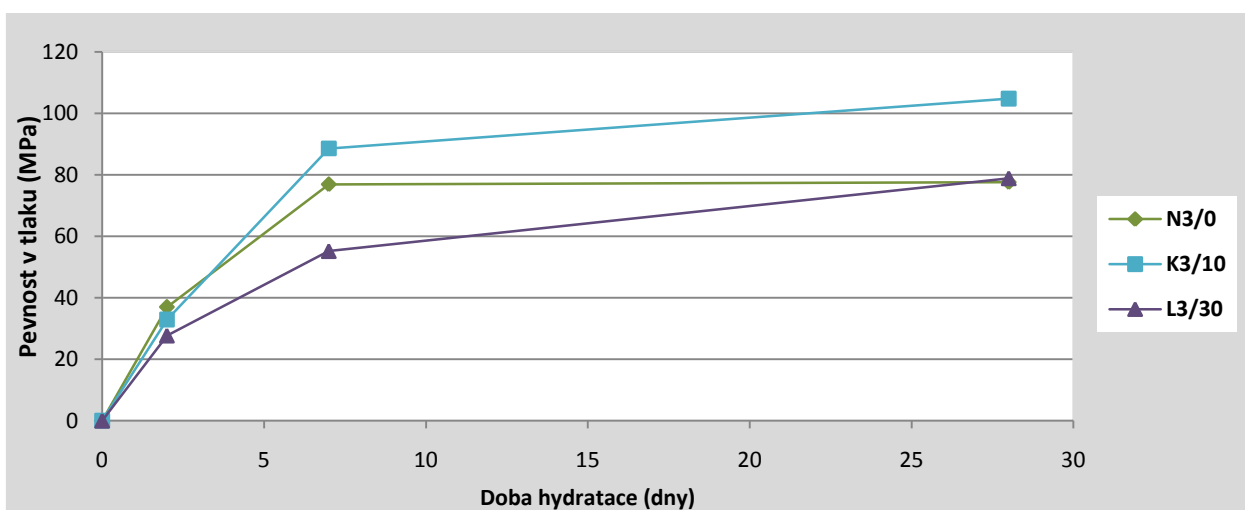
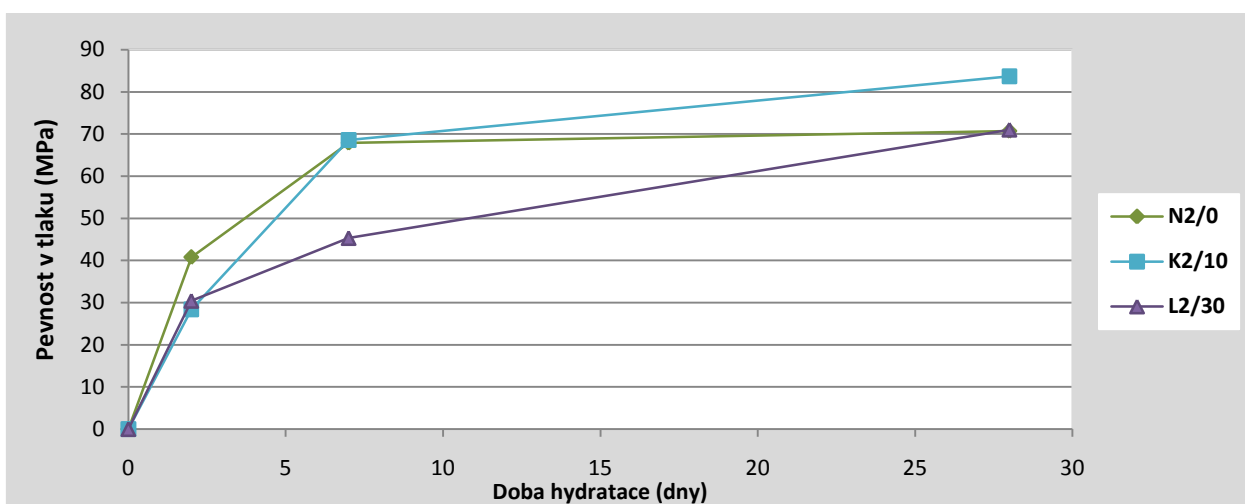
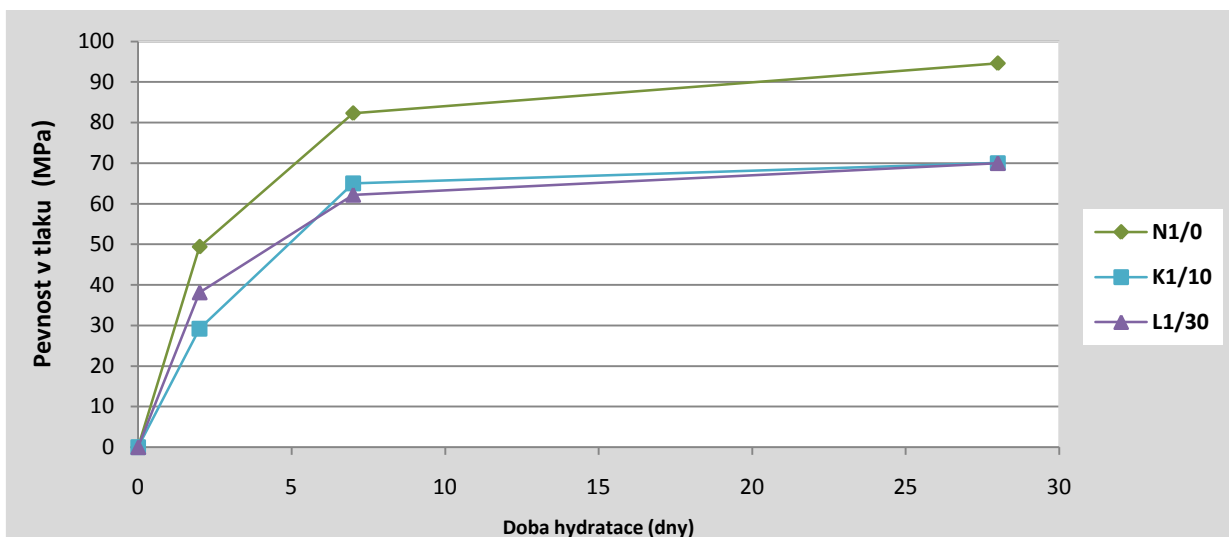


Obr. 91 PTL vzorků typu K po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP mletý 10 minut v LBM



Obr. 92 PTL vzorků typu L po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP mletý 30 minut v LBM

Výsledky pevností kompozitních materiálů vypovídají o rozdílném průběhu hydratace a změnách fázového složení produktů ve vzorcích s vyšším zastoupením popílku. Lze předpokládat, že jemněji mletý popílek u směsi L se více uplatní v dalších stádiích hydratace.



Obr. 93-95 Porovnání PTL vzorků typu N, K, L po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP nemletý, 10 a 30 minut mletý v LBM

Pro druhou sérii experimentů, v nichž se pro mletí popílků použil laboratorní bubnový mlýn, je možné vyslovit tyto závěry:

- Hydratačními procesy účinkem alkalického aktivátoru rostou pevnostní parametry všech vzorků s dobou hydratace.
- Počáteční pevnosti jsou nejvyšší při aktivaci původního nemletého popílku (vzorky N). Nejvyšší 2-denní pevnosti vykazují vzorky obsahující jen 5hm.% popílku, což je v souladu s předcházející sérií experimentů.
- Také vliv jemnosti mletí popílku se projevuje obdobně jako u série 1: nejlepší podmínky pro průběh hydratace a tedy růst pevností zajišťuje mletí po dobu 10 minut. Další zvýšení jemnosti popílků (mletím po dobu 30 minut) už retarduje hydratační děje, což vede k nižším pevnostem, (obr. 80 a 81).
- Nejvyšší 28-denní pevnosti vykazaly vzorky typu K, konkrétně vzorky K2 a K3 (zde přes 100 MPa) s popínkem mletým v LBM po dobu 10 minut.
- Po 250 dnech hydratace došlo k dalšímu růstu pevností. Skokový nárůst pevnosti se zaznamenal u vzorku L3/30.

9.6.3 Pevnosti v tlaku série experimentů 3

Série experimentů 3, jak bylo popsáno v předešlých kapitolách, se od ostatních sérií odlišuje. Náplní těchto experimentů byla mechanická aktivace kusové (granulované) GVS a následná příprava vzorků z takto upravené strusky.

Pro mletí strusky – jako modelového materiálu – byl použitý poloprovozní bubnový mlýn (PBM) umožňující především mletí větších vzorků, hmotnosti několika kg. Podle návodu k mlýnu se obměňovaly hlavní provozní parametry: množství meliva, množství vzorku pro mletí, otáčky mlýnu a doba mletí.

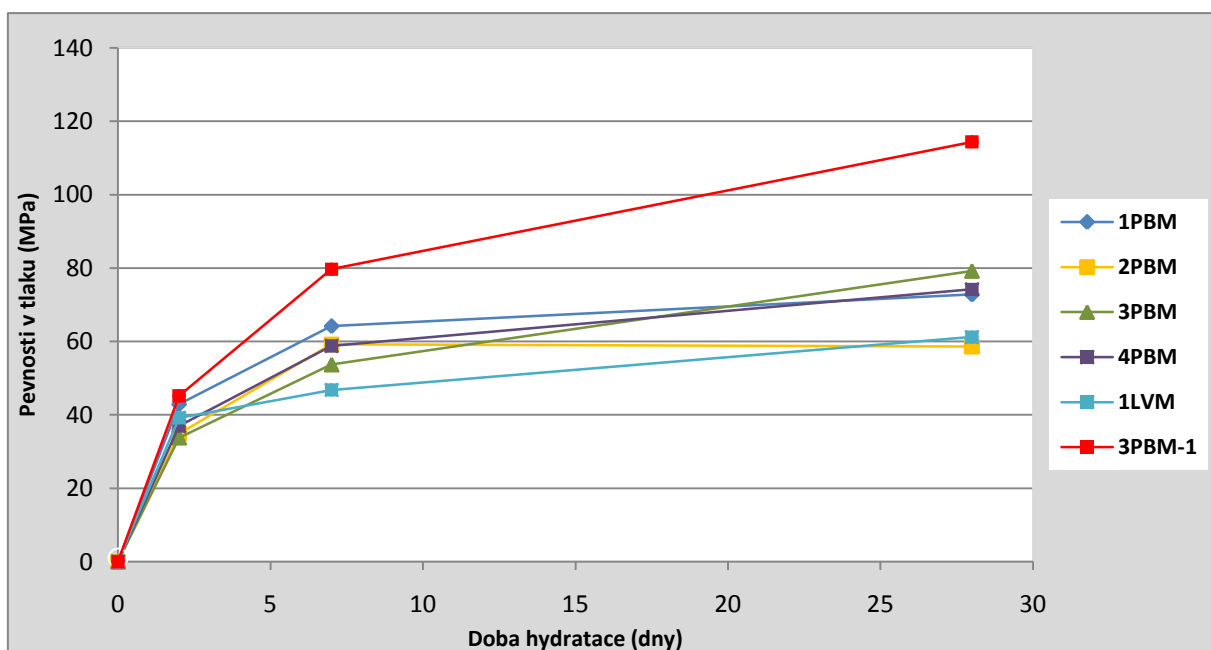
Vzorky GVS semleté za určitých podmínek byly alkalicky aktivovány kapalným vodním sklem nastavený na $M_s=2,0$ s dávkou 5 hm.% Na_2O . Tento aktivátor byl vybrán jako nejčastěji aplikovaný v mnoha předchozích experimentech na pracovišti, kde se používala GVS průmyslově mletá ve firmě Kotouč Štramberk.

Záměrem těchto experimentů bylo zjistit podmínky mletí GVS v PBM, jimiž se dosáhne nejlepší shoda průběhu alkalické aktivace, tedy vývoje pevnostních parametrů se struskou mletou ve Štramberku. Příklady vlastností různě mletých GVS jsou v tab. 44 a obr. 96. Největší shoda se prokázala při podmínkách vzorku označeného 3 PBM (nastavené parametry: 8 kg náplň GVS, doba mletí 70 minut, hmotnost mlecích těles 84,9 kg, otáčky mlýnu 42 ot./min.)

Struska z tohoto typu mletí byla následně aktivována vodním sklem s $M_s=1,0$ (dávka 5 hm.% Na_2O) – výsledky jsou v (tab. 44) v posledním sloupci, (označené 3PBM-1). Vhodné nastavení mlýna potvrzuje velmi dobrá shoda těchto experimentů se sérií S1 (uvedené v předchozí části). Pro další experimenty byl v PBM mletý elektrárenský popílek za provozních parametrů pokusu 3 PBM, ale s dobou mletí 10 a 30 minut.

Tabulka 48 PTL vzorků typu G po 2, 7 a 28 dnech hydratace, GVS mletá v PBM aLVM

Délka hydratace (dny)	PTL (MPa)					
	1PBM	2PBM	3PBM	4PBM	1LVM	3PBM-1 (Ms=1)
2	42,9	34,9	33,8	37,0	39,2	45,2
7	64,2	59,2	53,7	58,8	46,8	79,7
28	72,8	58,6	79,2	74,2	61,2	114,4



Obr. 96 PTL vzorků typu G po 2,7 a 28 dnech hydratace, GVS mletá v PBM a LVM

9.6.4 Pevnosti v tlaku série experimentů 4

Pro sérii experimentů 4 byly připraveny směsi s EP nemletým a mletým 10 a 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu (PBM). Poměr GVS a EP byl: 70% GVS a 30% EP. Směsi byly aktivovány vodním sklem s upraveným modulem $M_s = 1$, dávkou 5 hm.% Na_2O .

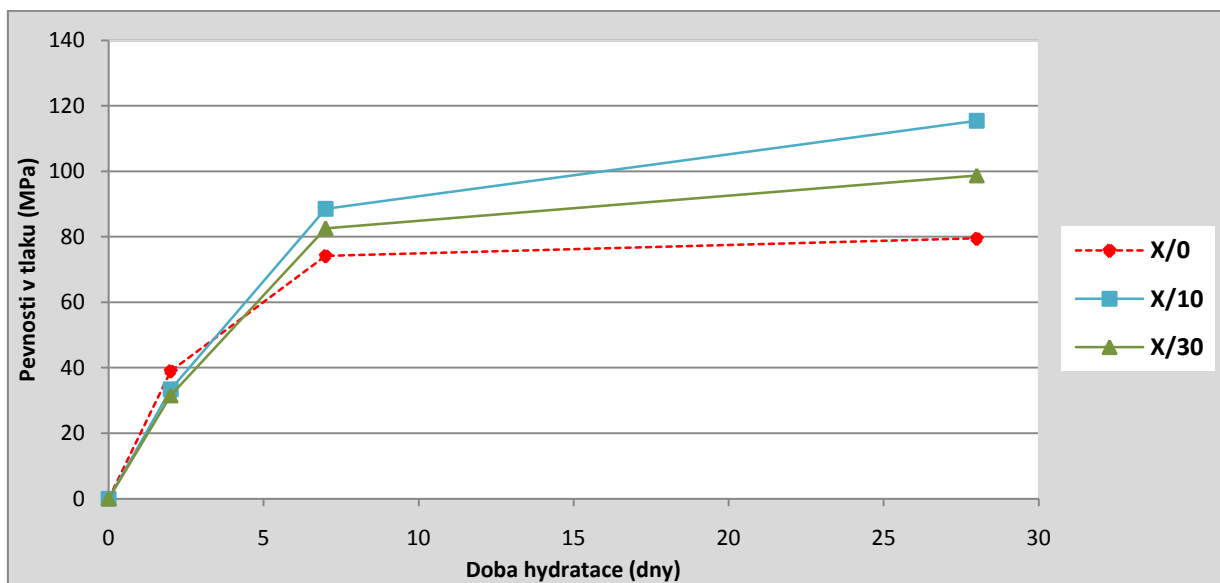
Tabulka 49 PTL vzorků typu X po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP mletý v PBM

Délka hydratace (dny)	PTL (MPa)		
	X/0	X/10	X/30
2	39	33,4	31,5
7	74,2	88,5	82,6
28	79,5	115,4	98,7

Jak ukazuje obrázek 97 (závislosti PTL na době hydratace), u všech vzorků dochází s dobou hydratace k nárůstům pevností. Nejvyšší skokový nárůst pevností je do 2 dní a mezi

2. a 7. dnem. Mechanickou aktivací EP se docílilo zvýšení pevností ve vzorcích a to především u EP, který byl přemílán 10 minut, vzorek **X/10**. Pevnost u těchto vzorků po 28 dnech dosáhla 115,4 MPa oproti vzorkům, kde byl použit původní EP (vzorek **X/0**, kde PTL dosáhla pouze 79,5 MPa).

Tato hodnota je v porovnání s ostatními experimenty nejvyšší. Nutno zde podotknout, že hodnoty PTL se průměrují vždy ze 3-4 měřených vzorků. U některých krychlíček dosáhla PTL až přes 120 MPa. Tyto výsledné pevnosti jsou nad průměrem běžně připravovaných stavebních materiálů. U toho typu mlýnu a zvolených parametrů mletí se lze domnívat, že více než 10 minut mletí EP způsobuje shlukování zrn, proto dochází k poklesu pevnosti.



Obr. 97 PTL vzorků typu X po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý 10 a 30 minut v PBM

9.7 Možnosti identifikace fázového složení alkalicky aktivovaných hmot

K přípravě geopolymerních (alkalicky aktivovaných) vzorků se použila základní vhodná latentně hydraulická surovina – granulovaná vysokopecní struska. Se záměrem zvýšení obsahu Al_2O_3 a tedy nastavení podmínek pro odlišný průběh hydratačních procesů se část GVS nahrazovala elektrárenským popínkem (v rozsahu 5 až 30 hm.%).

Vzorky popílků byly dále mechanicky aktivovány mletím ve třech typech mlýnů. Změny granulometrického složení a velikosti měrného povrchu účinkem mletí dokumentují tab. 23, 24 a 26.

Směsi GVS a různě upravených popílků se aktivovaly vodním sklem stejné kvality ($M_s=1,0$) a stejnou dávkou Na_2O rovnou 5 hm% vzhledem k suchým složkám. Dodržely se konstantní i všechny další podmínky přípravy a ošetřování vzorků. Lze proto uvažovat, že zjišťované hodnoty pevností v tlaku a jejich změny s dobou alkalické hydratace souvisejí se složením směsí GVS s popínkem a kvalitou upravovaného popínku.

Pevnosti v tlaku hydratovaných hmot jsou odrazem průběhu procesů hydratace, tedy jednak tvorby hydratačních produktů a jednak vývoje mikrostruktury vzorků. Možnosti přímé identifikace těchto změn a vzájemných rozdílů hmot jsou velmi omezené. Důvodem je především fakt, že alkalickou aktivací se vytvářejí nekrytalické fáze gelovitého (amorfního)

charakteru, které nelze rozlišit rtg difrakční analýzou nebo metodami optické nebo elektronové mikroskopie.

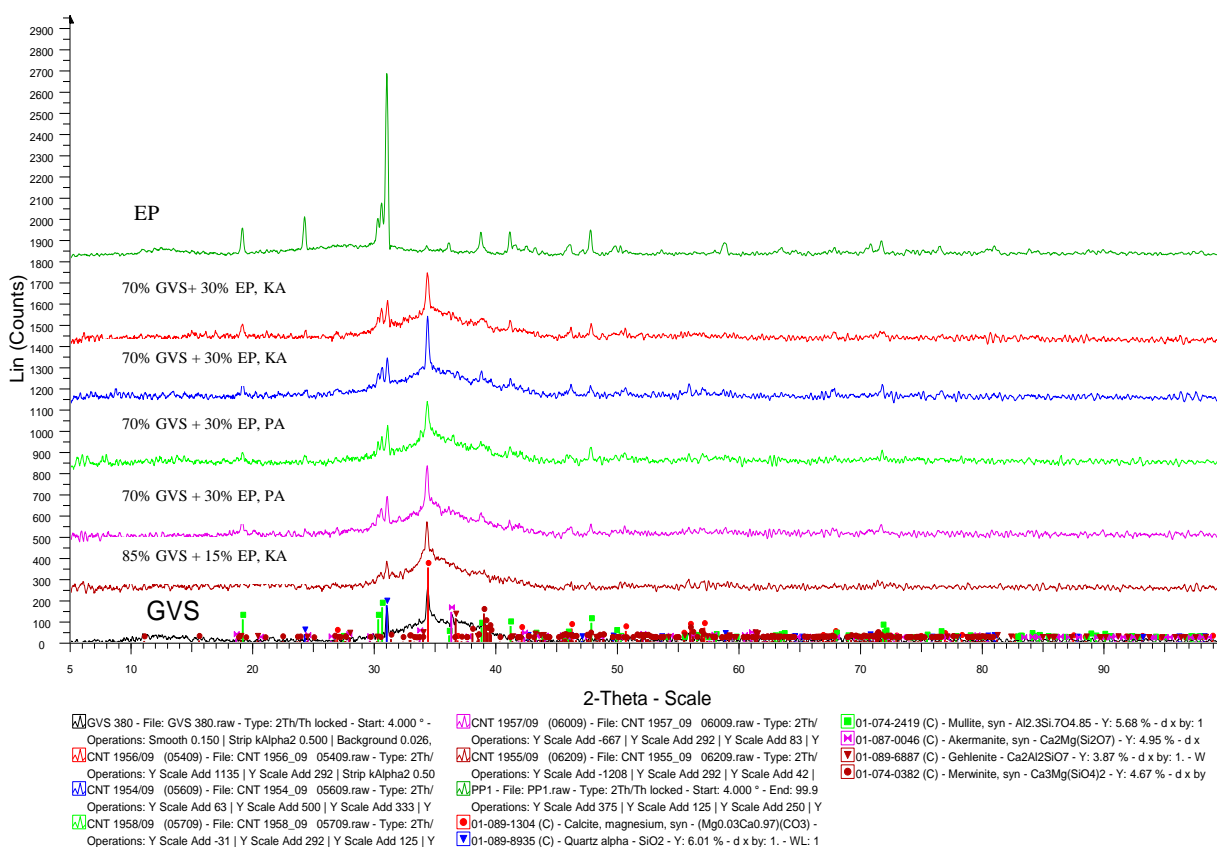
Pro popis a charakterizaci průběhu hydratačních dějů se v další části práce použily netradiční postupy, které přispěly k interpretaci dějů alkalické aktivace ve zvolených systémech.

9.7.1 RTG fázová analýza

Na vybraných vzorcích alkalicky aktivovaných hmot byla po 28 dnech provedena analýza fázového složení v laboratoři Centra nanotechnologií VŠB-TU Ostrava na práškovém rentgenovém difraktografu Bruker D8 Advance. Záznamy vzorků z rtg difrakční fázové analýzy jsou na obr. 98.

Záznamy (obr. 98) znázorňují kromě výchozích surovin EP a GVS aktivované směsi (shora dolů) A1/2.5 (červeně), A1/7.5 (modře), A2/0 (zelený), A2/7.5 (fialový), B1/2.5 (tm. červený). Tyto vzorky byly aktivovány jak kapalným (KA), tak pevným (PA) alkalickým aktivátorem. Použitý EP byl mletý v laboratorním vibračním mlýnu. Všechny vzorky hydratovaly 28 dní ve vlhkém uložení, po stanovení PTL byly pomlety a hydratace byla zastavena extrahováním vody acetonem.

Na všech záznamech se objevují maxima v rozmezí $30-40^\circ/2\theta$ odpovídající nezreagovaným podílům výchozích surovin (GVS a EP). Je zde zaznamenána přítomnost akermanitu, gehlenitu, mullitu a melilitu. Podle širokého difúzního maxima v rozmezí $20-35^\circ/2\theta$ obsahují vzorky amorfni fázi (zřejmě sklo z GVS).



Obr. 98 RTG difrakční fázová analýza GVS, EP a vybraných aktivovaných směsí

Po vyhodnocení RTG difrakčních záznamů v počátečních etapách lze říci, že vliv typu aktivátoru a mechanické aktivace EP nelze ze záznamu rtg difrakční analýzy hodnotit. Ve všech přítomných aktivovaných směsích jsou zastoupeny původní minerály ze surovin (nejdou přítomné nové krystalické fáze).

9.7.2 Postupy statické termické dehydratace

Při volbě tohoto postupu se vycházelo ze známých poznatků o průběhu termické dehydratace C-S-H fází běžných produktů hydratace portlandských cementů. Tyto hydráty se rozkládají do teploty 300°C. Vzorky alkalicky aktivované GVS a jejich směsí s popílky se dehydratovaly zahříváním na teploty 100, 200 a 300°C. Stanovily se hmotnostní úbytky vzorků při těchto experimentech.

Předpokládá se, že do 100°C se ze vzorků uvolňuje všechna volná nevázaná voda z původních záměsí. Další podíl vody je už vázaný v hydratačních produktech. Těmi jsou u GVS v podstatě jen C-S-H hydráty, protože obsah Al_2O_3 v GVS je nízký pro tvorbu hlinitokřemičitých hydratovaných fází. Na druhé straně ve směsích GVS s popílkem se zvýšilo zastoupení Al_2O_3 (ale současně se v podstatě nezměnil obsah SiO_2) a tím se vytvořily předpoklady pro vznik jiných fází – označovaných za prekurzory mnohem stabilnějších zeolitických minerálů.

Uvažuje se tedy, že hmotnostní úbytek každého hydratovaného vzorku výchozí směsi GVS + popílek bude při teplotách 200°C a 300°C úměrný podílu C-S-H vytvořeného z GVS ve směsi. Pokud bude hmotnostní změna při těchto teplotách větší, rozkládá se i jiný hydratační produkt, zřejmě zeolitického charakteru. Výsledky experimentů temperování shrnuje tab. 41, podporující tyto úvahy. Lze je pokládat za nepřímý důkaz odlišného průběhu hydratace ve směsích GVS a EP proti samotné GVS. Současně lze odvodit vztah ke kvalitě popílku a jeho reaktivitě ve směsích.

Pro stanovení ztráty hmotnosti při temperování u experimentů 2. série bylo použito 9 typů směsí, které byly následujícího složení: 95 hm. % GVS a 5 hm. % EP (ozn. 1), 85 hm. % GVS a 15 hm. % EP (ozn. 2), 70 hm. % GVS a 30 hm. % EP (ozn. 3). Byly použity tři druhy popílků: nemletý a mletý 10 a 30 minut v PBM. Referenční vzorek tvořila samostatně vysokopecní struska (GVS) aktivovaná stejně.

Vzorky po 28 dnech hydratace byly žihány při teplotách 100°C, 200°C a 300°C. Na začátku a po každém žihání byly vzorky změřeny a zváženy, z toho pak byly vypočteny hmotnostní úbytky. Výsledné hodnoty lze vidět v tabulce 50.

Tabulka 50 Úbytky hmotností žiháním směsí typu N, K, L a GVS

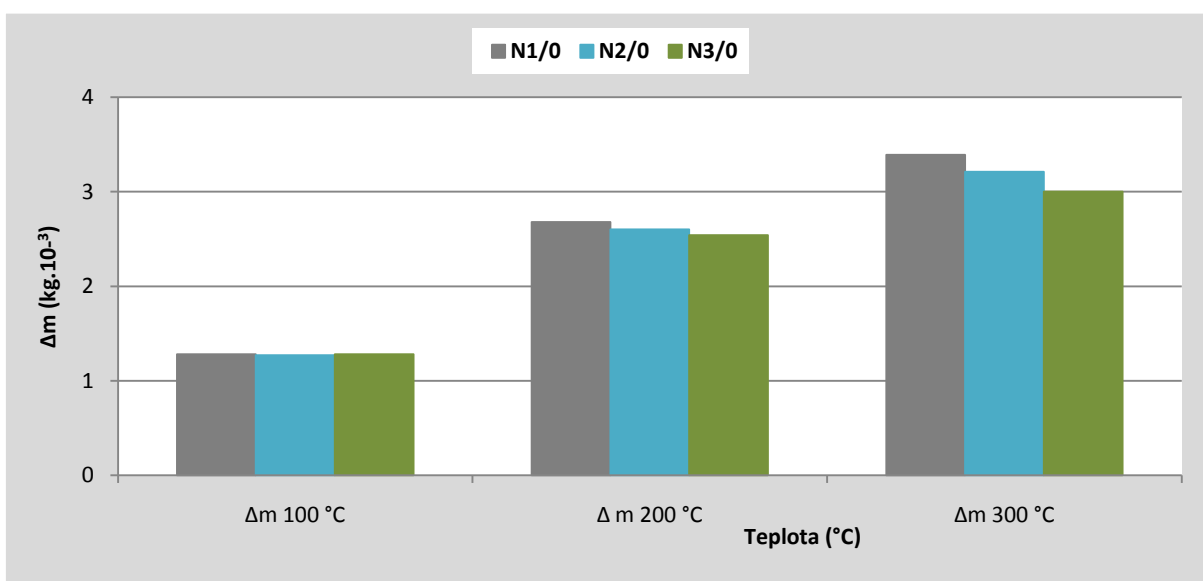
Úbytky temperování (kg.10 ³)	Vzorky									
	N1/0	N2/0	N3/0	K1/10	K2/10	K3/10	L1/30	L2/30	L3/30	GVS
Δm 100 °C	1,28	1,27	1,28	1,33	1,32	1,31	1,33	1,32	1,30	1,37
Δ m 200 °C	2,68	2,60	2,54	2,75	2,65	2,75	2,69	2,68	2,67	2,76
Δm 300 °C	3,37	3,21	3,00	3,38	3,19	3,02	3,36	3,18	3,10	3,39

Pozn. (N= EP nemletý, K= EP mletý 10 minut, L= EP mletý 30 minut)

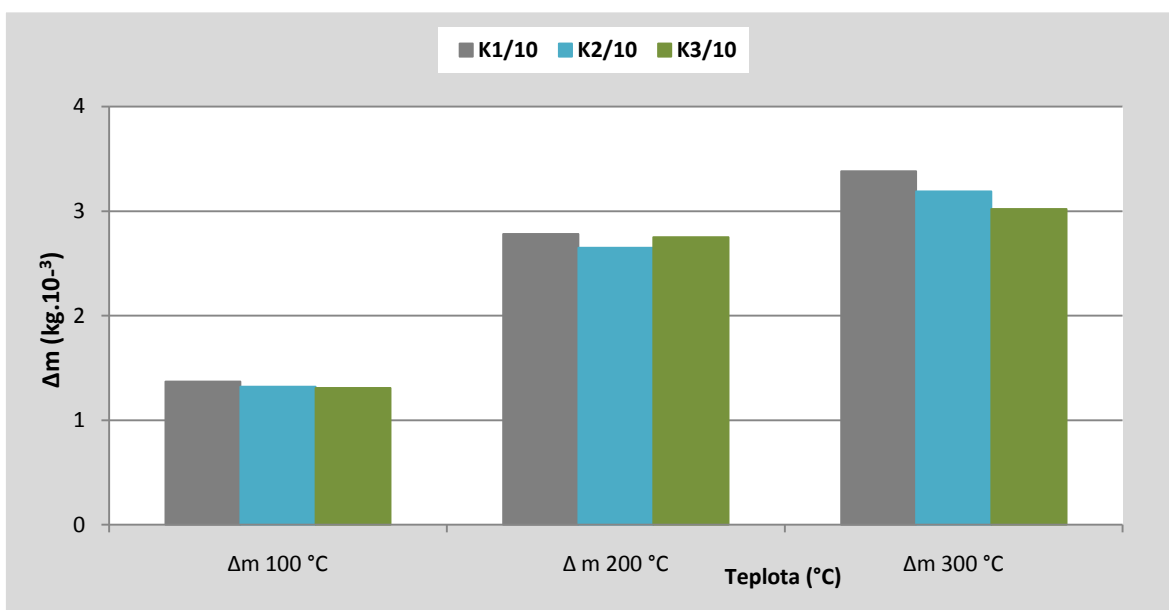
Složení vzorků je popsáno v tabulce 41. Pro představu - výpočet uvedených hodnot byl tento, např.– pro Δm 300°C:

Δm 100% GVS..... $3,39 \cdot 10^{-3}$ kg
 Δm K1 (95% GVS)..... $3,22 \cdot 10^{-3}$ kg
 Δm K3 (70% GVS)..... $2,37 \cdot 10^{-3}$ kg teoreticky

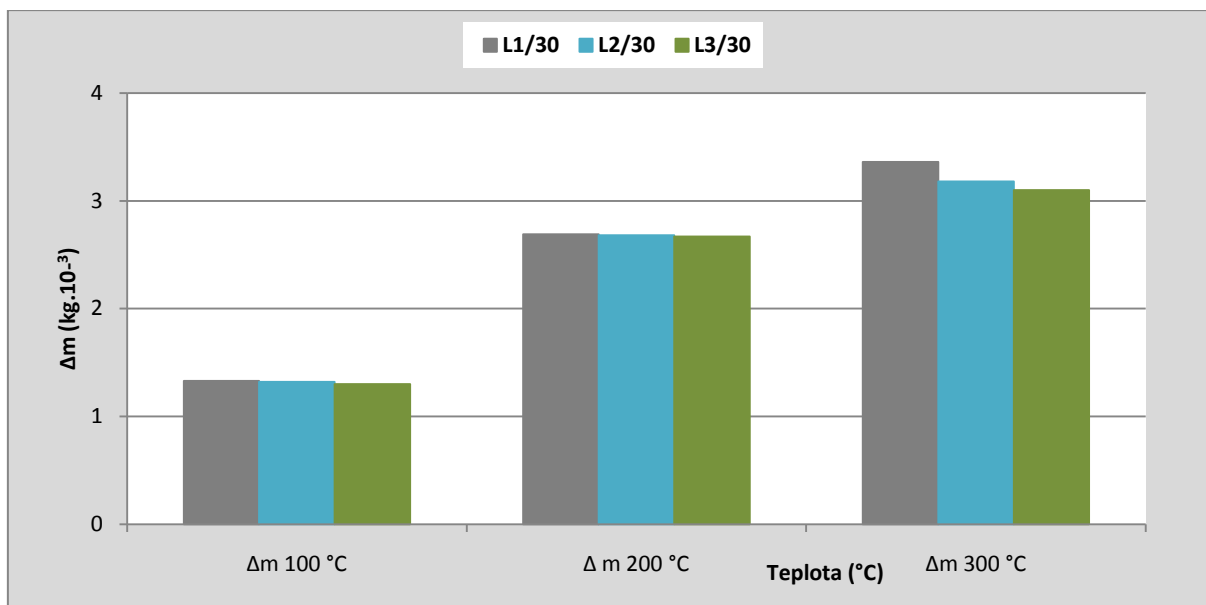
Ve skutečnosti má K1 při 300 °C Δm $3,38 \cdot 10^{-3}$ kg a K3 při 300°C ztrátu $3,02 \cdot 10^{-3}$ kg tzn., že voda je ještě v jiném hydratovaném produktu než C-S-H, předpokládáme, že v zeolitickém produktu.



Obr. 99 Úbytky hmotností temperováním vzorků typu N, EP nemletý



Obr. 100 Úbytky hmotností temperováním vzorků typu K, EP mletý 10 minut v LBM



Obr. 101 Úbytky hmotností temperováním vzorků typu L, EP mletý 30 minut v LBM

Hmotnostní změny vzorků při statickém zahřívání na teploty 100°C, 200°C, 300°C jsou uvedeny na obrázcích 99-101. Těmito experimenty se zachytily rozdíly ve fázovém složení vzorků, ovlivněné jednak množstvím a jednak kvalitou popílku.

Při alkalické aktivaci samotné GVS jsou hydratačními produkty převážně C–S–H fáze. Přídavkem popílku se zvýší podíl aktivního obsahu Al_2O_3 , za jehož přítomnosti se mohou kromě C–S–H tvořit i zeolitické fáze s nižším podílem vody ve struktuře.

Nejvyšší úbytky nastaly u GVS, u dalších vzorků jsou hodnoty Δm při každé teplotě, především při 300°C, úměrné podílu popílku v kompozitu, shodně klesají od 5% popílku (vzorky N1, K1, L1) k 30% popílku (N3, K3, L3), tedy od hmot s převahou C–S–H fází ke hmotám s jinými produkty hydratace.

Hmotnosti jednotlivých vzorků nejsou totožné, ale liší se přibližně o $\pm 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$, rozměry hran kubických vzorků se liší do úrovně $\pm 0,1 \text{ mm}$. Ve všech případech jsou hmotnostní úbytky při žihání větší, než odpovídá příslušnému podílu GVS v hydratovaných směsích. Kromě C–S–H jsou tedy produktem hydratace i jiné hydráty-předpokládáme, že zeolitické fáze.

Tabulka 51 porovnává OH vzorků směsí N, K, L a (vzorků s původní OH_{pv}). U všech vzorků byl pokles OH s teplotou sušení, resp. žihání. Nejdříve se uvolňuje „volná“ voda (voda z pórů vzorků), při vyšších teplotách se rozkládají C–S–H fáze. Ke smršťování nedochází, proto s uvolňováním vody se mění jen hmotnost a OH plynule klesají.

Tabulka 51 Srovnání OH vzorků typu N, K a L a (PV) po 28 dnech hydratace při sušení a žíhání

Objemová hmotnost (kg.m ⁻³)	Označení vzorků									
	N1/0	N2/0	N3/0	K1/10	K2/10	K3/10	L1/30	L2/30	L3/30	GVS
OH _{PV}	1960	2008	1972	1989	1989	1997	2040	1978	2014	1947
OH _{100 °C}	1788	1866	1845	1903	1889	1882	1929	1847	1898	1818
OH _{200 °C}	1688	1743	1724	1823	1781	1802	1806	1753	1791	1665
OH _{300 °C}	1616	1683	1666	1644	1700	1729	1675	1661	1710	1583
Relat. změna OH [%] žíhání při 300 °C	82,45	83,81	84,48	82,65	85,47	86,59	82,11	83,97	84,91	81,30

Největší změnu žíháním vykazují OH vzorků z čisté GVS, což opět svědčí o největším podílu C – S – H fází, postupně dehydratujících. Shodně u všech vzorků takto relativně (v % z výchozích vzorků) klesají OH s rostoucí teplotou temperování.

Relativní změny OH (vzorky žíháné na 300 °C proti původním vzorkům) jsou menší při vyšším podílu EP, což prokazuje přítomnost fáze stabilnější než jsou C-S-H fáze vzniklé z GVS. Porovnáním sérií N, K, L vychází, že nejvíce těchto fází se vytvořilo za přítomnosti popílku mletého 10 minut (série K).

9.7.3 DTA + TG série X

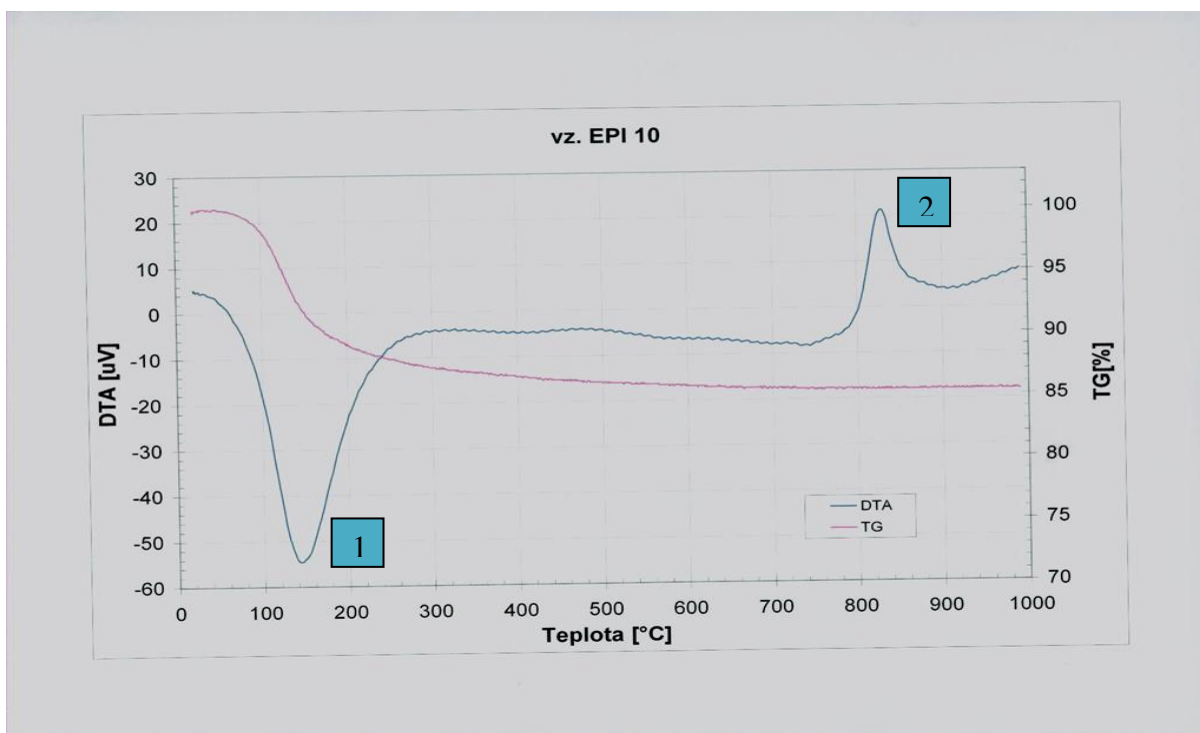
Pro posouzení předpokládaných rozdílů EP mletých 10 nebo 30 minut v PBM byly metodou simultánní DTA a TG analyzovány hydratační produkty směsí 70%GVS + 30 hm% EP. Sledovaly se hmotnostní změny a tepelné zbarvení probíhajících reakcí ve vztahu k režimu ohřevu. Analýza byla provedena na Katedře slévárenství VŠB-TU Ostrava na simultánním přístroji Netzsch s maximální teplotou ohřevu 1500 °C. Výsledky záznamu DTA+TG analýzy jsou v přílohách 23 a 24.

Vybrané vzorky s mletým EP se po 28 dnech hydratace pomlely na jemný prášek a acetonem byla zastavena jejich hydratace, tedy byla extrahována volná voda. Každý takto připravený vzorek byl navážen do korundového kelímku a zahříván na vzduchu rychlostí 15 °C/min do 1000 °C.

Tabulka 52 Výsledky DTA analýz série 4

	Typ vzorku	X/10	X/30
Pík 1 (endoterma)	Interval teplot (°C)	22-290	22-290
	Vrchol píku (°C)	140	140
Pík 2 (exoterma)	Interval teplot (°C)	720-920	720-900
	Vrchol píku (°C)	816	816

DTA analýzy zaznamenaly dva výrazné píky-viz příloha X. Výsledkem dehydratace je největší endotermický pík (1) s maximem při teplotě 140°C a to v obou případech jak u vzorku X/10 tak X/30. Pík (2) je exotermická reakce, jež probíhá v tuhé fázi v rozmezí teplot od 720-900°C. Zřetelný je „náběh“ k dalšímu exotermickému ději, ale až nad 1000°C.



Obr. 102 DTA+TG analýzy vzorku X/10

Ze záznamu TG analýzy vyplývá, že vzorky měly při zahřívání daným teplotním režimem shodné úbytky hmotnosti v závislosti na stoupající teplotě. Největší hmotnostní úbytek nastal v rozmezí teplot od 20-250°C, změny se zastavily okolo teploty 670°C a ve vzorcích již dále žádné reakce neproběhly, hmotnost byla konstantní. Velikosti píků u vzorků nelze vzájemně srovnávat, protože navážky vzorků nebyly stejné. Exotermické děje vzniku nových fází jsou přibližně 830°C a zřejmě nad 1000°C, tedy projevil se vliv chemického složení popílků.

Tabulka 53 Výsledky TG analýzy série 4

Vzorek	Způsob mletí	Měrný povrch ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Hmotnostní úbytek %	(°C konec hm. změn)
X/10	poloprovozní bubnový mlýn	501	15	660
X/30		623	15	670

9.7.4 DTA+TG analýza série typu G

Metodou DTA a TG analýzy se zjišťovaly reakční změny a hmotnostní úbytky probíhající v hydratovaných vzorcích samotné GVS. Následující série experimentů byla realizována s cílem posoudit citlivost kombinované termické analýzy ke kvantitativnímu rozlišení rozsahu tvorby hydratačních produktů při alkalické aktivaci. Použilo se vzorků GVS standardní kvality, mletých ve dvou typech mlýnů s různými režimy a lišících se granulometrií i velikostí měrného povrchu. Pro porovnání se použil vzorek GVS průmyslově mletý ve firmě Kotouč Štramberk.

Analýzy byly provedeny na Katedře slévárenství VŠB-TU Ostrava na simultánním přístroji Netzsch s maximální teplotou ohřevu 1500°C. Výsledky záznamu DTA+TG analýzy jsou v přílohách 17 - 22.

Vzorky GVS po 28 dnech hydratace za stejných podmínek byly pomlety na jemný prášek a acetonem byla zastavena jejich hydratace. Takto připravené vzorky byly vloženy do korundového kelímku a zahřívány na vzduchu rychlostí 15°C/min.

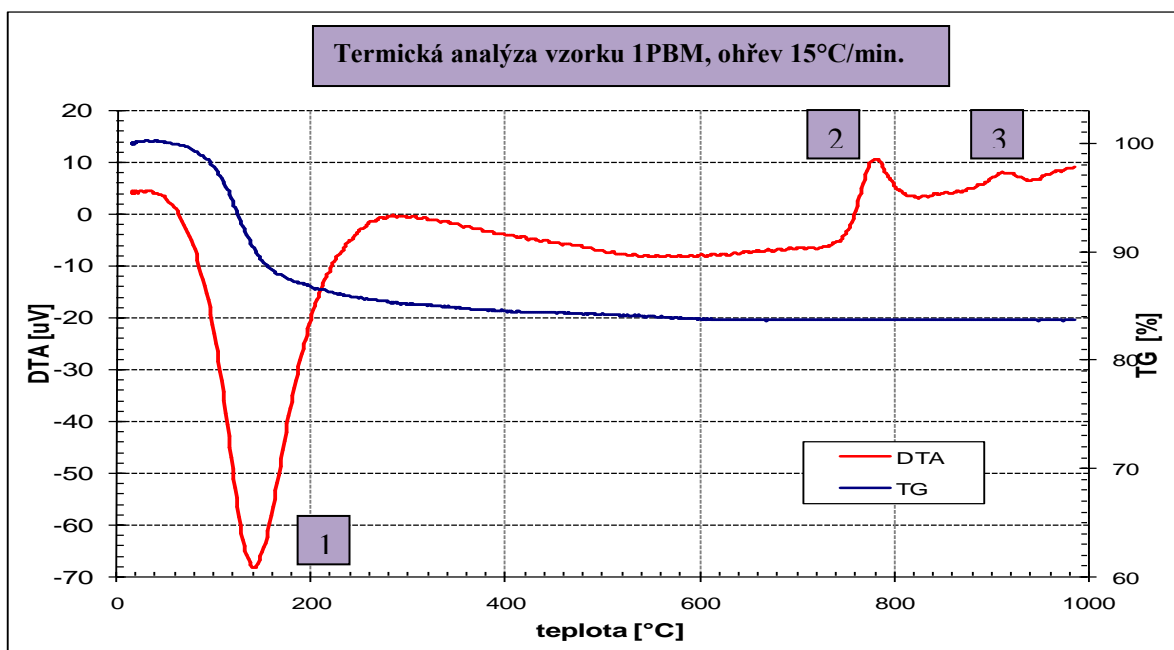
Z tabulky 54 a z vybraných obrázků je patrné, že DTA analýza zaznamenala celkem 3 píky. Největší výchylka (pík 1) představuje endotermickou reakci ve vzorku s odpovídající dehydratací. Výchylky (píky 2 a 3) jsou exotermické a zachycují děje, při nichž se ve vzorku teplo uvolňuje, při reakcích vzniku nových fází. Rozdíly teplot první exo-výchylky souvisejí s rozdílným chemickým složením strusek 1PBM až 1LVM mletých z kusové strusky a strusky Štramberk, která byla použita k přípravě směsi s EP.

Tabulka 54 Výsledky DTA analýzy série G

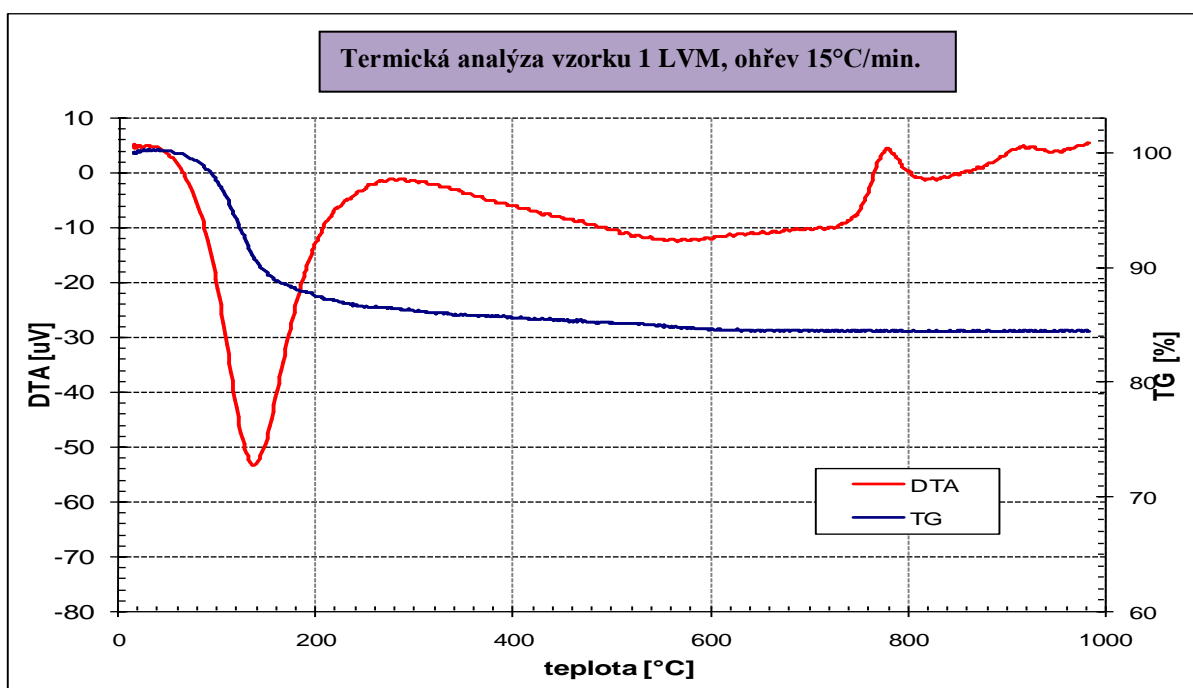
	Typ vzorku	1 PBM	2 PBM	3 PBM	4 PBM	1 LVM	Štramberk
Pík 1	Interval teplot (°C)	15-280	20-285	18-280	30-281	40-280	35-295
	Vrchol píku (°C)	150	155	145	145	141	150
Pík 2	Interval teplot (°C)	740-825	740-825	750-810	740-810	755-818	755-855
	Vrchol píku (°C)	780	780	780	770	779	810
Pík 3	Interval teplot (°C)	890-940	880-943	880-938	880-950	880-944	-
	Vrchol píku (°C)	910	918	915	910	915	-

Tabulka 55 Výsledky TG analýzy série G

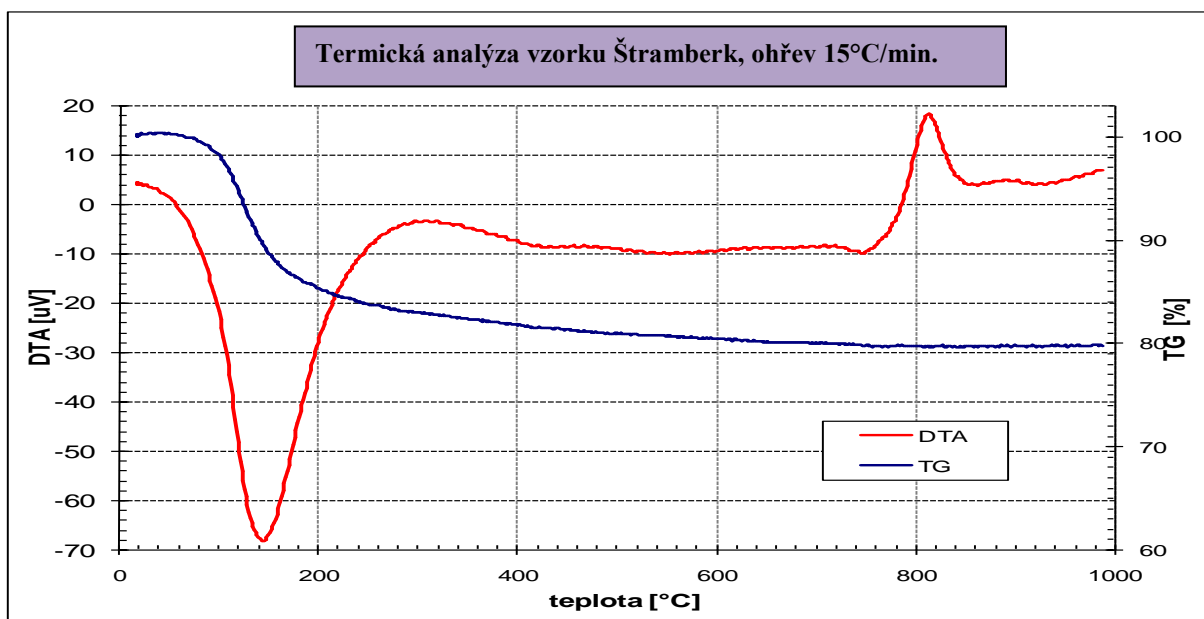
Vzorek	Způsob mletí	Měrné povrchy (m ² .kg ⁻¹)	Celkový úbytek hmotnosti [%]	Konec hmotnostních změn [°C]
1 PBM	poloprovozní bubnová mlýn	357	15	560
2 PBM		321	16	570
3 PBM		356	16	600
4 PBM		322	17	440
1 LVM	laboratorní vibrační mlýn	393	16	620
Štramberk	bubnový mlýn	380	20	840



Obr. 103 DTA+TG analýza vzorku 1 PBM, série G



Obr. 104 DTA+TG analýza vzorku 1LVM, série G



Obr. 105 DTA + TG analýza vzorku GVS Štramberský, série G

Zhodnocení záznamů DTA nepřináší žádné zřetelné odlišnosti u analyzovaných vzorků GVS mletých v laboratorním měřítku. Mírně se liší vzorek GVS z průmyslového mletí ve Štrambersku, který může mít poněkud jiné fázové složení. Proto nelze vyvozovat závěry v souvislosti s určitými rozdíly v jemnosti mletí.

Přehled výsledků TG analýz (tab. 59) dokumentuje určité rozdíly v celkových hmotnostních změnách při dynamickém ohřevu vzorků (Δm od 15 do 20 hm.%). Hmotnostní změny pokračují do vyšších (ale různých) teplot. Nelze se však na základě předložených analýz vyjádřit k případným rozdílným ve fázovém složení produktů stejné alkalické aktivace různě mletých vzorků GVS.

Na základě těchto vzorků se konstatovalo, že kombinovaná termická analýza (DTA+TG) není dostatečně průkazná pro posouzení odlišností v hydratačních dějích soustav s různě mechanicky aktivovanými popílků.

9.8 Korozní zkoušky

Pro posouzení korozní odolnosti byly připraveny vzorky - viz tabulka 56, které byly vystavené různým korozním médiím. Příprava vzorků pro korozní zkoušky byla stejná, jak popisuje kap. 3.1. Každý vzorek byl před zkouškou zvážen, tj. byla zjištěna počáteční hmotnost a následně byl ponořen do agresivního prostředí na stanovenou dobu. Vždy po několika dnech byly vzorky váženy a po skončení korozní zkoušky byla stanovena pevnost v tlaku. Pro tyto korozní zkoušky byly připraveny 2 série směsí:

- série typu K-I., korozní prostředí: destilovaná voda, 0.5%-ní HCl, 3%-ní Na_2SO_4
- série typu K-II., korozní prostředí: destilovaná voda, 10%-ní KOH

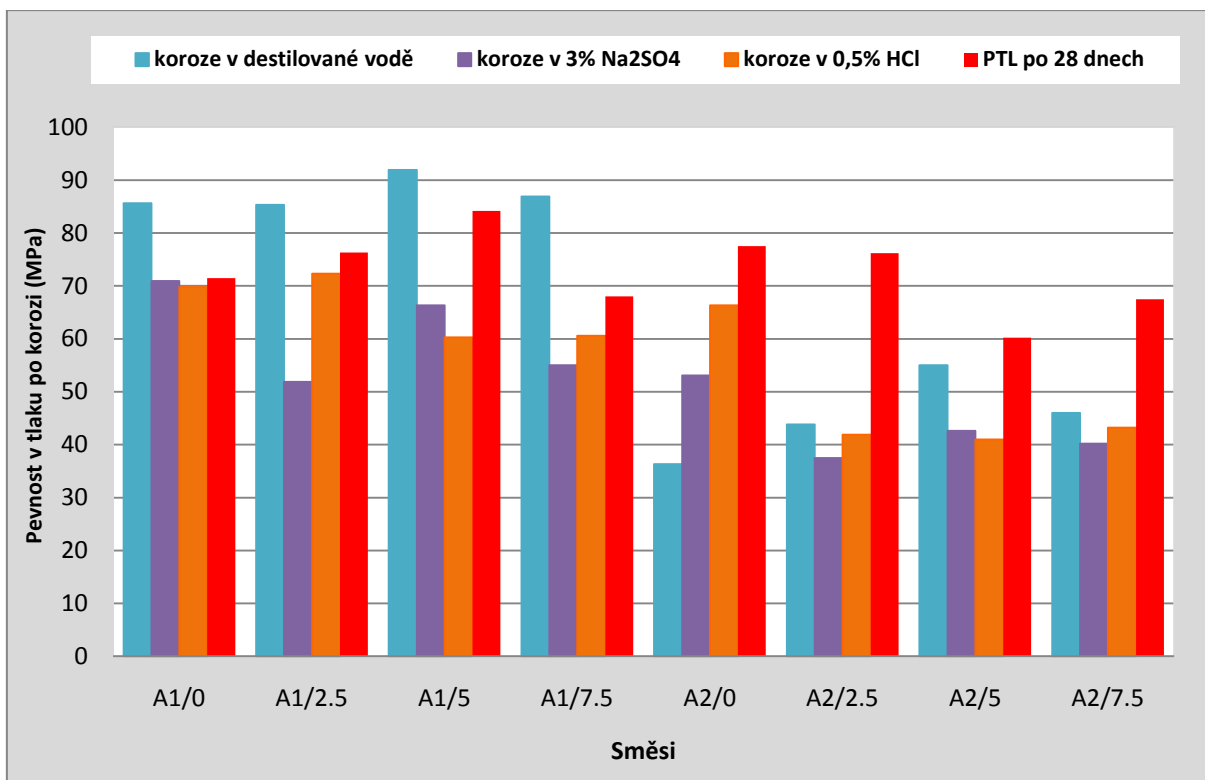
Tabulka 56 Přehled vzorků vystavených korozi (série KI-II)

	Směs	Typ aktivátoru	GVS	EP	Korozní médium				Doba vystavení vzorku korozi (dny)
					destil. voda	0.5% HCl	3% Na ₂ SO ₄	10% KOH	
K-I	A	kapalný	70	30	x	x	x	-	65
		pevný							
	B	kapalný	85	15					
		pevný							
S	kapalný	100	-						
	pevný								
K-II	KII/A	kapalný	100	-	x	-	x	65	
	KII/B		90	10					
	KII/C		70	30					
	KII/D		50	50					
	KII/E		30	70					

9.8.1 Korozní zkoušky vzorků typu K-I: destilovaná voda, 0.5%-ní HCl a 3%-ní roztok Na₂SO₄

Nejprve se korozní zkoušky prováděly u připravených vzorků typu A, B a S experimentů 1. série. Použily se vzorky po 28 dnech hydratace. Směs typu A obsahovala 70 hm.% GVS + 30 hm.% EP, směs typu B byla 85 hm.% GVS + 15 hm.% EP. Směs S byla ze 100% GVS. Vzorky (ozn. 1) jsou s kapalným aktivátorem a (ozn. 2) jsou vzorky s pevným aktivátorem. Podrobnější složení udává (tab. 56).

Vzorky byly ponořeny do korozních médií po dobu 65 dní. U vzorků vystavených agresivnímu prostředí se sledoval úbytek hmotnosti Δm (g) a PTL (MPa) po korozní zkoušce popřípadě se zhodnotily vizuální změny na vzorcích v jednotlivých roztocích. Z důvodu zachování korozní síly byly roztoky každých 14 dní nově připraveny.

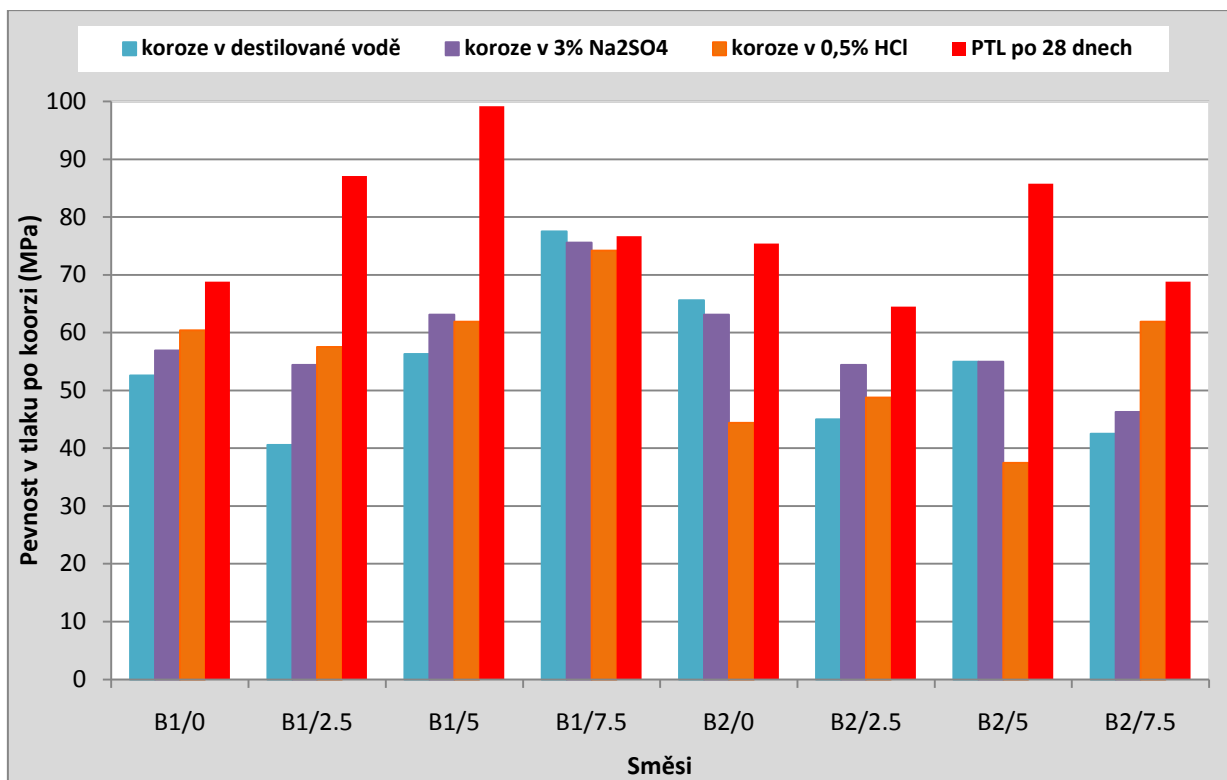


Obr. 106 PTL série typu K-I směsi A před a po korozních zkouškách: destilovaná voda, 0,5%-ní HCl a 3%-ní Na₂SO₄ (A1-kapalný aktivátor, A2-pevný aktivátor), doba mletí EP: 0, 2,5, 5 a 7,5

U vzorků typu A, B a S série K-I (obr. 106, 107) došlo k poklesu pevnosti v tlaku v korozním prostředí 0,5%HCl a 3%Na₂SO₄. Nárůst pevnosti byl u všech vzorků série A1 v destilované vodě. Zde zřejmě dochází k pokračující hydrataci ve směsi a tím zvyšování pevností. Rovněž v destilované vodě nebyly pozorovány žádné vizuální změny vzorků (viz obr. 105). U všech vzorků A2 došlo k poklesu PTL oproti PTL po 28 denní hydrataci, což svědčí o jiném průběhu hydratačních dějů účinkem pevného aktivátoru.

Odolnost vůči působení destilované vody vykazují vzorky A1 připravené s kapalným aktivátorem. Pevnosti se u těchto vzorků zvýšily zhruba o 10-30%. Vzorky hydratované za použití pevného aktivátoru projevily výrazně nižší korozní odolnost, pevnosti vzorků v destilované vodě klesly o 10-46%.

Velmi zajímavé jsou výsledky při sledování destilované vody, simulující tzv. hladovou vodu (v cementářské praxi). Pevnosti při použití vlivu nemletého popílků (A1/0) se zvýšily o 19,7% u mletých popílků (při stejném složení směsí 70% GVS + 30% EP) o 12,7% a 8,7% při mletí 2,5 resp. 5 minut, ale až o 28,7% při mletí popílků 7,5 minut. Působením destilované vody se jinak projevilo u vzorků A2, tedy vzorků stejného složení jako A1, ale při použití pevného aktivátoru (Na₂SiO₃). Pevnosti po korozi destilovanou vodou jsou nižší, než odpovídá 28 denním hydratačním pevnostem, nejmenší pokles (na 92,2%) se zjistil při použití popílků mletého 5 minut.

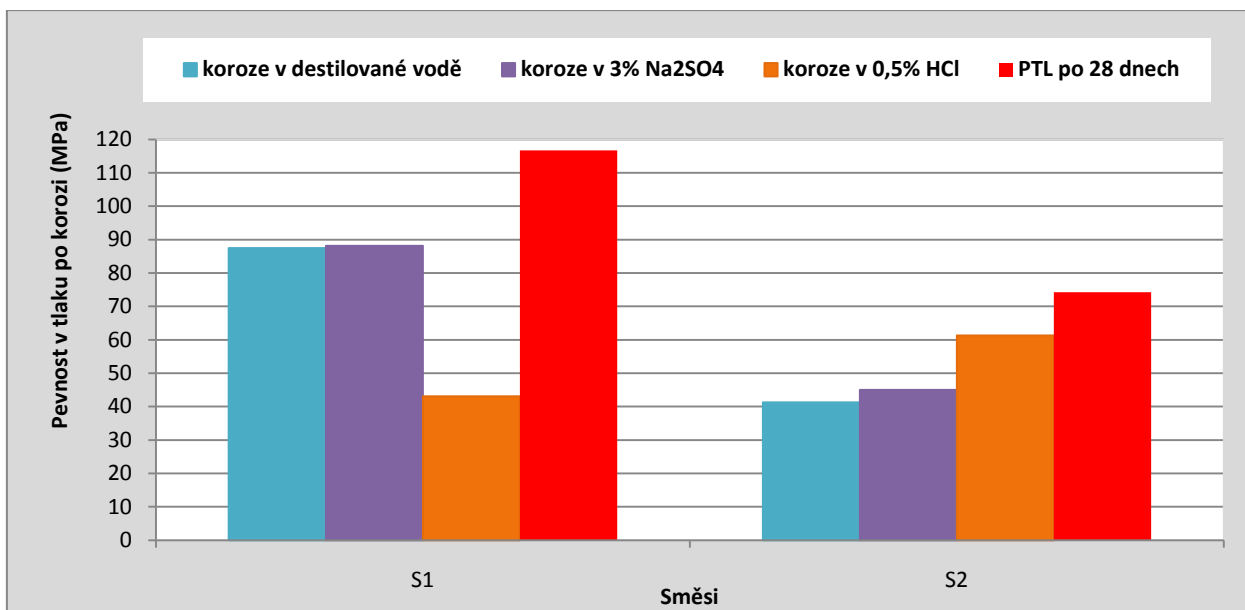


Obr. 107 PTL série typu K-I, směs B před a po korozních zkouškách: destilovaná voda, 0,5%-ní HCl a 3%-ní Na₂SO₄

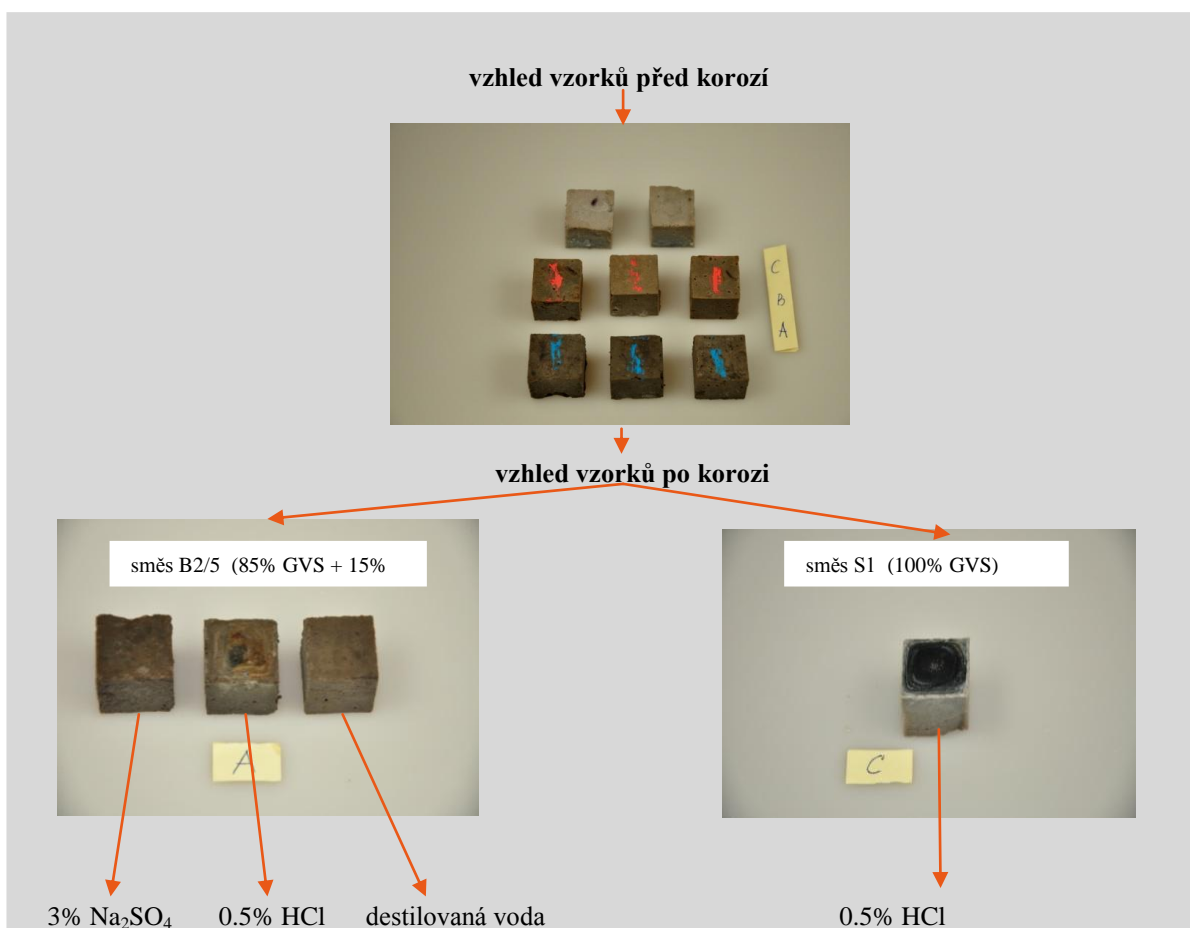
Největší korozní změny byly zaznamenány u všech typů vzorků působením 0,5%-ní HCl. Zde byly naměřeny největší hmotnostní úbytky. Tato skutečnost je zřejmě dána tvorbou rozpustných solí účinkem HCl, které se uvolňují ze struktury v průběhu uložení v korozním roztoku. Produkty korozních roztoků se částečně ukazují od povrchu vzorků. Zvýšené hmotnostní úbytky nastaly vždy po 14-denní výměně nově připraveného roztoku.

V sérii B1 i B2, tedy vzorků s menším zastoupením EP (15 hm.%) je vidět, že původní 28-denní pevnosti po hydrataci byly většinou vyšší než u vzorků A, ale více se projevila korozie všemi typy roztoků. Snížením pevností korodovaných vzorků je zaznamenáno ve všech vzorcích i účinkem destilované vody.

Alkalicky aktivované vzorky 100%-ní GVS připravených s kapalným (S1) nebo pevným (S2) aktivátorem se jednoznačně jeví korozně nejméně odolné (obr. 108). V obou případech se zaznamenaly hmotnostní úbytky v destilované vodě i obou korozních roztocích. Tento výsledek podporuje názor o rozdílném fázovém složení vzorků a vlivem přísadky EP na zlepšení korozní odolnosti hmot.



Obr. 108 PTL série typu K-I, směs S před a po korozních zkouškách: destilovaná voda, 0.5%-ní HCl a 3%-ní Na₂SO₄

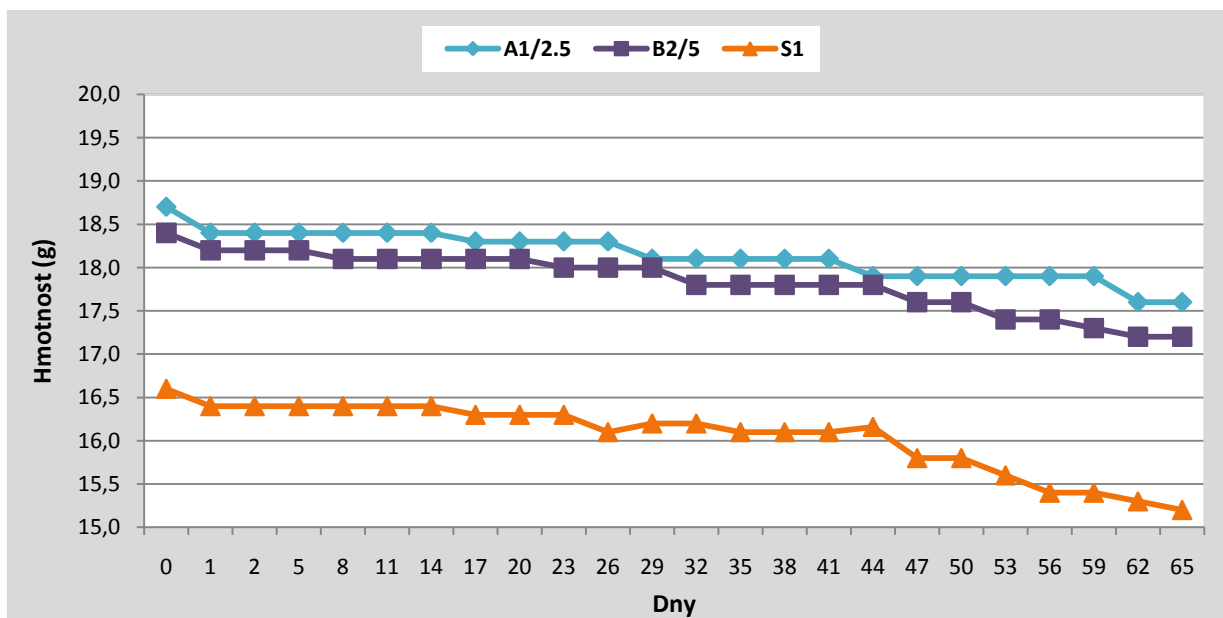


Obr. 109 Vzhled vzorků před a po korozi vzorků B2/5 a S1

Při působení 3%-ního korozního roztoku Na₂SO₄ na všechny směsi se nezaznamenal větší hmotnostní úbytek. U některých vzorků se zaznamenala změna hmotnosti po uložení do roztoku, když došlo k nasáknutí vzorku daným roztokem. Jak ukazuje obr. 108 nedošlo u

vzorků k žádnému agresivnímu napadení a neprobíhala žádná typická síranová koroze jako je to u běžných cementů. Jako u vyhodnocení předchozích působení korozních roztoků došlo i v tomto případě k poklesu PTL oproti hodnotám po 28 dni hydratace a to opět u vzorku S1 a S2 a u celé série B a A2.

Hmotnostní úbytky v korozních prostředích destilované vody, 0,5%-ní HCl a 3%-ní Na₂SO₄ byly vždy největší po výměně korozního roztoku, viz obr. 110



Obr. 110 Hmotnostní úbytky vzorků A1/2.5, B2/5 a S1 v 0.5%-ní HCl

Vzorky připravené s kapalným alkalickým aktivátorem dosahují průměrně vyšších PTL oproti vzorkům připraveným za použití pevného Na₂SiO₃. Možné vysvětlení je, že vlivem kapalného aktivátoru dochází v pojivovém systému k plynulé hydrataci a tím se hmota stává homogennější a méně porézní. Příímý kontakt vzorků s korozním roztokem se projevil na vizuálních změnách (barevné zabarvení vzorků na povrchu).

9.8.2 Korozní zkoušky vzorků typu K-II: destilovaná voda a 10%-ní KOH

Vzorky připravené pro provedení korozní zkoušky série K-II byly připravené z různých poměrů GVS a nemletého EP. Složení směsí popisuje (tab. 57). Vzorky byly aktivovány pevným alkalickým aktivátorem (Na₂SiO₃). Vzorky byly připravené stejným způsobem jak popisuje kap. 1.3. Korzním prostředím v této sérii K-II. byla destilovaná voda a 10%ní roztok KOH. Vzorky byly uloženy do boxů, kde probíhal korzní proces. Každých 14 dní byla korozní média měněna za nová.

Tabulka 57 Složení směsí K-II

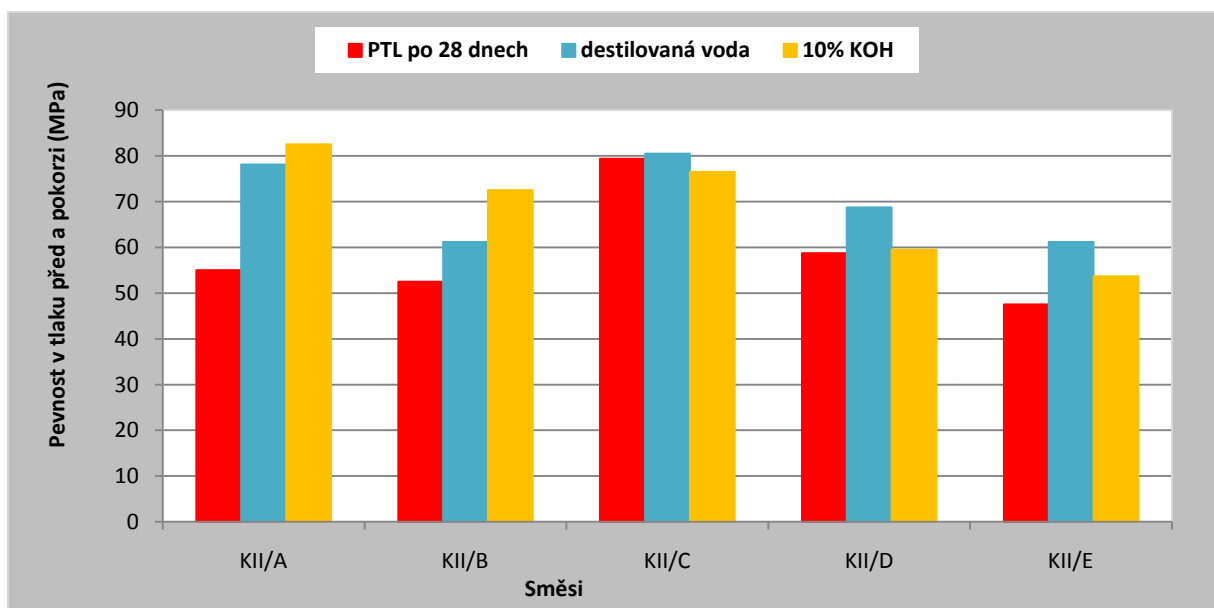
Označení směsi	KII/A	KII/B	KII/C	KII/D	KII/E
GVS (%)	100	90	70	50	30
EP (%)	0	10	30	50	70

U vzorků se nejprve stanovila PTL po 28 dnech hydratace. Po 65 dnech, kdy byly paralelní vzorky vystaveny koroznímu působení, byla opět stanovena pevnost v tlaku. V tabulce 58 jsou uvedeny PTL před a po korozi.

Tabulka 58 PTL série vzorků K-II před a po korozi

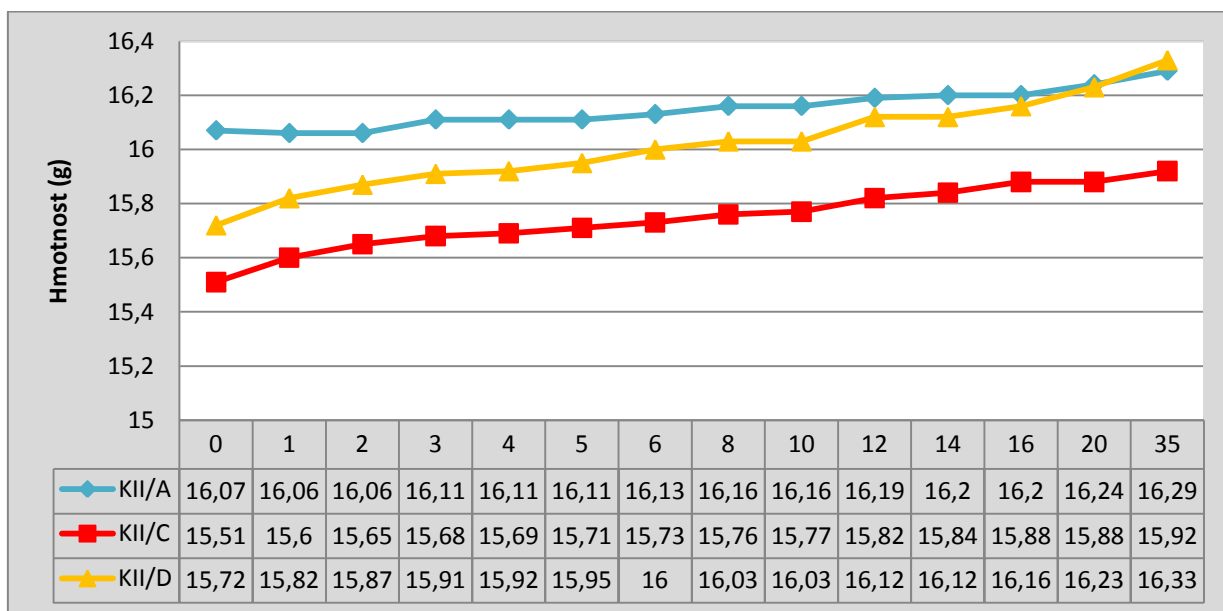
Označení směsi	PTL (MPa) po 28 dnech hydratace	Korozní prostředí	
		Destilovaná voda	10% KOH
		PTL (MPa)	
KII/A	55	78,1	82,5
KII/B	52,5	61,2	72,5
KII/C	79,4	80,5	76,5
KII/D	58,7	68,7	59,5
KII/E	47,5	61,2	53,7

Z porovnání pevností v tlaku před a po korozní zkoušce vyplývají následující závěry: vzorky vystavené destilované vodě a 10%-nímu roztoku KOH prokazují velmi dobrou odolnost. Dobrých výsledků dosahují vzorky připravené ze 100% GVS, kde v obou korozních médiích pevnost výrazně vzrostla díky pokračující hydrataci a zřejmě tvorbě C-S-H fází. S rostoucím podílem elektrárenského popílku ve směsích PTL rostly po uložení v destilované vodě, kde zřejmě pokračovaly hydratační procesy a v menší míře i účinkem 10%-ního roztoku KOH.



Obr. 111 PTL vzorků série K-II před a po korozní zkoušce

Vzorky typu KII připravené alkalickou aktivací ze směsí granulované vysokopeční strusky a nemletého popílku velmi dobře odolávaly destilované vodě, modelující tzv. „hladovou vodu“ agresivní k betonům na bázi portlandských cementů. U vzorků nebyly zaznamenány hmotnostní úbytky v průběhu experimentu. V roztoku KOH docházelo k mírnému nárůstu hmotností, což lze zdůvodnit pokračující alkalickou aktivací a tvorbou nových produktů typu C-S-H, případně postupným nasáknutím roztoku do zrn popílku. (obr. 111)



Obr. 112 Hmotnostní nárůst vzorků série K-II/A/C/D v 10% KOH

Závěrem lze říci, že destilovaná voda tyto typy pojiv nekoroduje. V roztoku KOH zřejmě pokračovaly procesy alkalické aktivace spojené se vznikem hydratačních produktů a spojené s mírným nárůstem hmotností u všech typů vzorků.

10 SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ A DISKUSE

Záměrem práce bylo studium možností přípravy nového typu hydraulických pojiv, tzv. geopolymerních látek, cestou alkalické aktivace latentně hydraulických surovin. Vybraly se dva typy těchto surovin – granulovaná vysokopecní struska (z produkce ArcelorMittal, a.s. Ostrava) a elektrárenský popílek z Elektrárny ČEZ v Dětmarovicích. Obě tyto suroviny jsou velkoobjemovými sekundárními produkty hutnictví, resp. energetiky. Jejich efektivní využití má významné dopady ekonomické i ekologické. Obě suroviny splňují základní podmínky pro zpracování cestou alkalické aktivace – vhodné chemické složení (zajištěné přítomností makrosložek SiO_2 , CaO a Al_2O_3) a vhodné fázové složení (dané vysokým obsahem skelné fáze).

Přídavkem alkalického aktivátoru, tj. roztoku nebo rozpustné pevné sloučeniny, nejlépe sodné a vody, se vytváří záměs s vysokou hodnotou pH, v níž se vstupní suroviny postupně rozpouštějí, hydratují a vytvářejí nové fáze. Žádoucí je současná tvorba tzv. C-S-H fází, tedy hydrátů kalciumsilikátů) a fází zeolitického typu, složením hydratovaných hlinitokřemičitanů sodných, tzv. polysialátů, představujících vlastní geopolymerní součást tuhnoucího a tvrdnoucího pojivového systému.

Tímto způsobem je tedy možné připravit bezcementová pojiva, která mají srovnatelné a v některých případech lepší vlastnosti oproti standardně připravovaným cementům. Jak granulovaná vysokopecní struska, tak elektrárenský popílek jsou vysoce rentabilní materiály a s přídavkem vhodného aktivátoru vytvářejí produkty s vysokými pevnostmi, odolávají koroznímu prostředí, jsou strukturně stabilní, a odolávají vysokým teplotám. Tyto všechny aspekty vedou k stále většímu zájmu v oblasti geopolymerních materiálů. I v této oblasti však existují problémy, které je potřeba řešit.

Vzhledem k tomu, že na Ústavu průmyslové keramiky se již několik let problému geopolymerních materiálů věnuje pozornost, i tato disertační práce přispěje svými výsledky a analýzami k rozšíření poznatků tohoto tématu.

Disertační práce byla zpracována jako součást prací na projektu Grantové agentury České republiky na téma *Vliv fázového složení a mikrostruktury na funkční vlastnosti geopolymerních systémů z technogenních pucolánů*, řešené na Katedře tepelné techniky - Ústavu průmyslové keramiky na FMMI VŠB-TU Ostrava.

Na základě literární rešerše byly v počáteční fázi shrnuty dostupné informace domácích i světových autorů o alkalické aktivaci materiálů, struktuře, přípravě a možnostech zlepšení vlastností geopolymerních hmot na bázi GVS a EP. Teoretická část práce byla dále podrobně zaměřena na přípravu bezcementových pojiv a ověření účinku mechanické aktivace GVS a EP.

Hlavním záměrem disertační práce s názvem „**Příprava pojiv alkalickou aktivací alternativních surovin**“ bylo připravit bezcementová pojiva z latentně hydraulických surovin a to granulované vysokopecní strusky (GVS) a elektrárenského popílku (EP) od konkrétních producentů s použitím dvou druhů alkalických aktivátorů a ověřit účinky mechanické aktivace (MA) vstupních surovin na připravené hmoty. Experimentální část disertační práce byla rozčleněna na několik etap:

- **charakterizovat surovinové složky,**
- **navrhnout poměry vstupních surovin pro přípravu směsí,**
- **vybrat vhodný typ zařízení pro mechanickou aktivaci,**

- mletím vstupních surovin ověřit jeho účinek na směsi,
- aktivovat GVS a EP jak kapalným (vodním sklem), tak pevným (Na_2SiO_3) alkalickým aktivátorem
- pomocí vybraných metod zhodnotit připravené bezcementové - geopolymerní materiály.

Jak bylo uvedeno na začátku, existují podmínky výběru vstupních surovin pro alkalickou aktivaci (AA) latentně hydraulických materiálů. Všechna použitá granulovaná vysokopecní struska (GVS) v práci byla z produkce ArcelorMittal Ostrava a.s.. Podle výsledků RTG fázové analýzy GVS obsahuje melilit, akermanit a především skelnou fázi.

Druhou hlavní používanou surovinou byl elektrárenský popílek (EP) z produkce Elektrárny ČEZ v Dětmovicích. RTG fázovou analýzou popílku byly identifikovány fáze: mullit, křemen resp. cristobalit a snad CaAl_4O_7 . Z výsledků RTG fázové analýzy lze jednoznačně říci, že jak použitá granulovaná vysokopecní struska, tak elektrárenský popílek obsahují dostatek skelné fáze, která je podmínkou pro jejich alkalickou aktivaci.

Pro naplnění záměrů práce bylo potřebné sestavit surovinové směsi odstupňovaného složení. Chemické složení směsí umožnilo systematické obměny hydratačních dějů a jejich produktů a utváření struktury ovlivňující rozdíly finálních vlastností.

Pro aktivaci LHL (GVS + EP) se v práci použily dva typy alkalických aktivátorů. Ve většině případů se k alkalické aktivaci latentně hydraulických látek používá kapalný alkalický aktivátor a to roztok vodního skla (VS). V tomto případě bylo použito VS z maloobchodního prodeje firmy KITTFORT Praha s.r.o.. Protože běžně prodávané VS má vyšší silikátový modul, byla potřebná jeho úprava. Silikátový modul vyjadřující molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ byl upraven 50%-ním NaOH na hodnotu $M_s=1,0$. Množství přidaného aktivátoru se vyjadřuje dávkou Na_2O . V experimentech byla dávka Na_2O 5 hm.% na 100g pevných složek, což představovalo 17,85 cm³ upraveného VS.

Kromě VS se k aktivaci směsí použil také pevný křemičitan sodný (Na_2SiO_3) od firmy PENTA. Dávkoval se v množství vnášejícím stejný podíl 5 hm.% Na_2O , přidával se v množství 9,64 g na 100g pevných složek, jeho $M_s=1,0$. Oba dva druhy aktivátorů prokázaly svou vhodnost při přípravě kompozitních hmot.

Aktivátory patří k nejdražším položkám pro přípravu směsí, proto je nutné zacházet s nimi ekonomicky. Pokud zhodnotíme výhody a nevýhody použitých typů aktivátorů, potom vodní sklo je pro svou konzistenci vhodné k lepšímu promísení jednotlivých složek. Výhodou u pevného aktivátoru (Na_2SiO_3) je jednodušší manipulace při přípravě směsí, ale dochází zde k horšímu proreagování směsí. Toto riziko se částečně eliminovalo společnou homogenizací pevného aktivátoru se vstupními surovinami GVS a EP již na začátku přípravy směsí.

Za účelem zvýšení reaktivity jednotlivých složek byla provedena mechanická aktivace tzn. mletí GVS a EP. Cílem mletí (drcení, tření) látek je zmenšit velikost jejich částic a změnit jejich mikrostrukturu. Důsledkem toho se dále zvyšuje měrný povrch pro reakce s ostatními složkami. Mechanická aktivace popílku a strusky významně přispívá k zvýšení reaktivnosti složek, ovlivňuje tuhnutí, vývoj fázového složení, mikrostruktury a modifikuje výsledné parametry materiálů. Pro tento technologický mezičlánek úpravy surovin se vybraly 3 typy mlýnů na Ústavu průmyslové keramiky, VŠB-TU Ostrava:

- laboratorní vibrační mlýn (LVM),
- laboratorní kulový mlýn (LBM),
- poloprovozní bubnový mlýn (PBM).

Každý z vybraných mlýnů má specifické parametry (tvar, velikost, výkon aj.) a rovněž se odlišují typem mlecích těles, čímž se dosahovalo různého vlivu na mletou surovinu. U LVM a LBM byly podmínky mletí konstantní s výjimkou doby mletí. V případě mletí v PBM byl postup mletí odlišný. Tento typ mlýnu nabízí možnost obměny podmínek mletí. Proto se nejprve v tomto mlýnu mlela GVS a na základě dosažených výsledků mletí u GVS bylo zvoleno optimální nastavení mlýnu pro mletí EP. Změny EP mletím se hodnotily stanovením granulometrického složení, velikosti měrného povrchu a vizuálně metodami SEM a laserovou konfokální mikroskopií.

Zvolené metody pro hodnocení připravených kompozitů jsou standardně prováděnými zkouškami např. pro cementy. Základním hodnoticím parametrem jak u cementů tak alkalicky aktivovaných materiálů je objemová hmotnost (OH) a pevnost v tlaku (PTL).

Hodnocení surovin a vlastností výsledných bezcementových-geopolymerních materiálů realizované na základě standardních analýz, ale i nově navržených postupů je možné shrnout takto:

- Mechanickou aktivací latentně hydraulických látek (GVS a EP) ve všech použitých mlecích zařízeních se potvrdily změny povrchové, granulometrické a morfologické.
- Výsledky analýz potvrdily, že mletím se snižuje velikost částic a mění morfologie zrn. Mechanickou aktivací se zvýšila reaktivita EP ve směsích.
- Nemletý elektrárenský popílek se během počátků hydratace uplatňuje jako pevné plnivo, v závislosti na jeho podílu v surovinových směsích. Popílků byly mleté ve dvou typech laboratorních mlýnů (LVM a LBM), kde se v jedné šarži mlelo jen 25 g popílku, ve třetím případě se používal poloprovozní bubnový mlýn (PBM), v němž se získaly za optimalizovaných podmínek mletí 2 kg homogenního popílku.
- Mikroskopické rozborů ukázaly viditelné morfologické změny zrn EP. Podle fotografií je nemletý EP charakteristický jemnými kulovitými zrny, což svědčí o převažující přítomnosti skelné fáze. U vzorků s mletým EP nejsou již zrna pravidelně kulového tvaru, ale spíše zaujímají oválný tvar. V průběhu mletí již dochází k podstatným morfologickým změnám větších zrn popílků. Změna tvarovosti zrn (nepravidelné tvary úlomků) přispívá k intenzivnějšímu proreagování mezi jednotlivými složkami ve směsi. Povrch zrn EP nebyl již pravidelný, docházelo ke vzniku trhlin na povrchu zrn a k rozrušování povrchů, čím se zvyšoval počet menších úlomků EP.
- Jak je uvedeno v tab. 23, bylo 90% částic původního popílku do velikosti jejich průměru 134 μm . Mletím ve všech typech mlýnů se většina zrn výrazně zmenšuje, ve zřetelné závislosti na době mletí. Nejintenzivnější mletí bylo ve velkém mlýnu (PBM) s relativně malými rozdíly podle doby mletí. Na druhém místě v účinnosti mletí je LVM, nejméně účinné podle granulometrického rozboru bylo mletí v LBM. Výsledky granulometrických rozborů mletých popílků jsou ve velmi dobré shodě s údaji o velikostech měrného povrchu (podle Blaina). Původní popílek má měrný povrch 365 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$, nejvyšší hodnoty se dosáhly mletím v PBM (až 623 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$), nejnižší v LBM, na úrovni 500 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$.

- Z rozboru výsledků studia pevností v tlaku alkalicky aktivovaných směsí GVS a EP vyplývají především tyto souvislosti: Ve všech případech pevnosti kompozitů rostou s dobou působení aktivátoru. Již 2-denní pevnosti jsou výrazně vysoké – v rozmezí zhruba 20-40 MPa. Další velký nárůst pevností nastává do 7 dnů hydratace, kdy jsou PTL různých vzorků od 50 do téměř 90 MPa, což jsou hodnoty významně vyšší než u hmot s portlandskými cementy. Pevnosti po 28 dnech ve více případech přesahují 100 MPa. Podle složení výchozích suchých surovinových směsí je zřejmé, že vyšší podíly popílků se projevují snížením pevností v prvních fázích hydratace proti směsím s větším zastoupením GVS. Tyto výsledky potvrzují teoretické předpoklady, že růst pevností souvisí především s tvořením C-S-H fází. K tomu je svým chemickým a fázovým složením nejvhodnější surovinou GVS. Pevnosti vzorků s mletým EP se zvyšují s dobou hydratace, už po 28 dnech většinou převyšují směsi s nemletým EP. Aktivace EP mletím jednoznačně přispívá ke zlepšení pevnostních parametrů hmot zkoušených složení.
- Rozdílné průběhy hydratace se zjistily při aplikaci rozdílné kvality alkalického aktivátoru. Rychlejší hydratace a tedy růst pevností nastává ve směsích s kapalným aktivátorem – vodním sklem. Pevný - práškový aktivátor o stejném M_s i ve stejné dávce Na_2O způsobuje pomalejší průběh hydratace, zřejmě v důsledku složitějších procesů při rozpouštění Na_2SiO_3 v záměsové vodě a přechodně nižší hodnotě pH kapalné fáze.
- Jako výsledek termické dehydratace při teplotách 100°C, 200°C a 300°C byly stanoveny hmotnostní změny. Nejdříve se uvolňuje při 100°C „volná“ voda (voda z pórů vzorků). Další podíl vody je už vázaný v hydratačních produktech. Těmi jsou u GVS v podstatě jen C-S-H hydráty, protože obsah Al_2O_3 v GVS je nízký pro rozsáhlejší tvorbu hlinitokřemičitých hydratovaných fází. Uvažuje se tedy, že hmotnostní úbytek každého hydratovaného vzorku výchozí směsi GVS + EP bude při teplotách 200°C a 300°C úměrný podílu C-S-H vytvořeného z GVS ve směsi. Pokud je hmotnostní změna při těchto teplotách větší, rozkládá se i jiný hydratační produkt, zřejmě zeolitického charakteru. Tento fakt lze pokládat za nepřímý důkaz odlišného průběhu hydratace ve směsích GVS a EP proti samotné GVS. Současně lze odvodit vztah ke kvalitě popílku a jeho reaktivitě ve směsích.
- DTA analýzami se zaznamenaly dva nebo tři výrazné píky. Výsledkem dehydratace vzorků je široký endotermický pik s maximem při teplotě 140°C, kde se rozkládají především CSH a polysialátové gely. Exotermický děj pravděpodobně vystihuje vznik nových fází přibližně při 830°C, resp. 1000°C. Zde se projevil vliv chemického složení popílku. Ze záznamu TG analýzy vyplývá, že vzorky měly při zahřívání daným teplotním režimem podobné úbytky hmotnosti v závislosti na stoupající teplotě. Projevené hmotnostní změny až do 700°C svědčí o přítomnosti více hydratovaných produktů kromě dominantního C-S-H gelu. Celkově se obě tyto metody jeví málo citlivé pro identifikace rozdílů v hydratovaných vzorcích obměňovaných složení.
- Jednou z dalších pozitivních vlastností alkalicky aktivovaných směsí (GVS+EP) je korozní odolnost. Produkty aktivované směsi GVS+EP neobsahují totiž $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který je korozně nejméně odolnou součástí hydratovaných PC. Vzorky byly po 28 dnech hydratace ve vlhkém uložení vystaveny působení destilované vody, 0.5%-ní HCl, 3%-nímu roztoku Na_2SO_4 a 10%-nímu roztoku KOH po dobu 65 dní. Hodnotily se hmotnosti vzorků, jejich vzhled a pevnosti po korozní zkoušce.

- Nárůst pevností byl zaznamenán u vzorků s použitím kapalného aktivátoru při uložení v destilované vodě. Pevnosti se u těchto vzorků zvýšily zhruba o 10-30%. Zde zřejmě dochází k pokračující hydrataci ve směsi a tím zvyšování pevností. Rovněž v destilované vodě nebyly pozorovány žádné vizuální změny vzorků. Vzorky hydratované za použití pevného aktivátoru projevily výrazně nižší korozní odolnost, pevnosti vzorků v destilované vodě klesly o 10-46% což svědčí o jiném průběhu hydratačních dějů účinkem pevného aktivátoru v prvních 28 dnech hydratace.
- Největší korozní změny byly zaznamenány u všech typů vzorků působením 0.5%-ní HCl. Zde byly naměřeny největší hmotnostní úbytky. Tato skutečnost je zřejmě dána tvorbou rozpustných solí účinkem HCl, které se uvolňují ze struktury v průběhu uložení v korozním roztoku. Produkty působení korozních roztoků se částečně ukazují na povrchu vzorků. Zvýšené hmotnostní úbytky nastaly vždy po 14-denní výměně nově připraveného roztoku.
- Porovnávání alkalicky aktivované vzorky 100%-ní GVS připravené s kapalným (S1) nebo pevným (S2) aktivátorem se jednoznačně jeví korozně nejméně odolné. V obou případech se zaznamenaly hmotnostní úbytky v destilované vodě i obou korozních roztocích. Tento výsledek podporuje názor o rozdílném fázovém složení vzorků a výrazně kladném vlivu přídavku EP na zlepšení korozní odolnosti hmot.
- Při působení 3%-ního Na_2SO_4 roztoku na všechny směsi se nezaznamenal větší hmotnostní úbytek. U některých vzorků se zaznamenala změna hmotnosti po uložení do roztoku, když došlo k nasáknutí roztoku do vzorku. U vzorků nedošlo k žádnému agresivnímu napadení a neprobíhala žádná typická síranová koroze jako je to u běžných cementů. Jako u vyhodnocení předchozích působení korozních roztoků došlo i v tomto případě k poklesu PTL oproti hodnotám po 28 dnech hydratace. Vzorky připravené s kapalným alkalickým aktivátorem dosahují průměrně vyšších PTL oproti vzorkům připraveným za použití pevného Na_2SiO_3 . Možné vysvětlení je, že vlivem kapalného aktivátoru dochází v pojivovém systému k plynulé hydrataci a tím se hmota stává homogennější a méně porézní. Přímý kontakt vzorků s korozním roztokem se projevil na vizuálních změnách (barevné zbarvení vzorků na povrchu).
- Vzorky vystavené 10%-nímu roztoku KOH prokazují v něm velmi dobrou odolnost. Dobrých výsledků dosahují vzorky připravené ze 100% GVS, kde pevnost výrazně vzrostla díky pokračující hydrataci a zřejmě tvorbě C-S-H fází.

11 ZÁVĚR

Výsledky práce dovolují vyslovit následující závěry:

1. Na bázi dvou velkoobjemových sekundárních surovin, (GVS z ArcelorMittal a.s Ostrava a popílku z Elektrárny ČEZ Dětmarovice) byla cestou alkalické aktivace připravena bezcementová hydraulická pojiva. Mezi významné funkční parametry těchto pojiv patří vhodný průběh tuhnutí a tvrdnutí a rychlý vývoj pevností (po 2 dnech hydratace na úrovni 40 MPa). Pevnosti po 28 dnech hydratace jsou výrazně vysoké (80 až nad 100 MPa), tedy převyšují běžné pojivové systémy na bázi portlandských cementů.
2. Alkalická aktivace je možná kapalným aktivátorem tj. roztokem vodního skla se silikátovým modulem nastaveným přidavkem roztoku NaOH nebo pevným křemičitanem sodným doplněným do záměsí destilovanou vodou. Časový průběh hydratačních dějů je odlišný, ale dlouhodobé pevnosti jsou podobné.
3. Základní surovinové složky - GVS a EP - byly kombinovány se záměrem systematických obměn chemického složení směsí. Tím se nastavily podmínky pro odlišný vývoj hydratačních produktů (C-S-H fáze a C-S-A-H fáze zeolitického-geopolymerního charakteru) a jejich uspořádání v odlišných mikrostrukturách. Cíleným ovlivňováním těchto procesů lze modifikovat konečné funkční vlastnosti hmot.
4. Mletí EP vede ke zmenšení velikosti částic EP (klesá modus i median), mění se tvar zrn i kvalita povrchu zrn, roste měrný povrch mleté suroviny. Hydratační procesy a tím i jejich důsledky byly tak v širokém rozmezí podmíněné mechanickou aktivací (především EP).
5. Vliv všech uvedených faktorů na průběh tvorby tuhého alkalicky aktivovaného pojiva či kompozitu se výrazně projevil v dosažených hodnotách tlakových pevností. Ty lze regulovat jak složením směsí, tak kvalitou všech použitých surovinových složek ve smyslu získaných závislostí.
6. Produkty alkalické aktivace latentně hydraulických látek, mezi nimiž významné místo mají GVS i EP, jsou převážně amorfní, nekystalické, a proto k jejich identifikaci nemohou být plně využité běžné metody hodnocení pojiv, tedy RTG difrakční fázová analýza, termické analýzy, elektronová mikroskopie apod.. Hodnocení připravených pojiv těmito metodami je omezeno v těchto souvislostech.
7. K hodnocení vlivu mechanické aktivace EP byly aplikovány postupy studia termické stability systémů a jejich korozní odolnosti. Výsledky temperování vzorků jednoznačně vypovídají o složitějším systému hydratovaných směsí GVS a EP i rozdílech souvisejících s konkrétní kvalitou EP získanou jeho mletím. Korozní odolnost se zlepšuje přítomností EP v hydratující soustavě, zřejmě v souvislosti se vznikem hlinitokřemičitých hydrátů.
8. Dosažené výsledky dokumentují možnosti ovlivňování funkčních vlastností alkalicky aktivovaných (geopolymerních) pojiv podle požadavků na finální parametry výrobků.

CONCLUSION

The results of work allow pronounce following conclusions:

1. On the basis of two large volume of secondary materials (granulated blast furnace slag (GBFS) of ArcelorMittal a.s. Ostrava and fly ash (FA) from power station Detmarovice CEZ) was prepared by way alkaline activation free-cement hydraulic binder. Between the important functional parameters of these binders are suitable course of setting and hardening and rapid development of strength (after 2 days of hydration at 40 MPa). Compressive strength after 28 days of hydration are significantly high (80 to over 100 MPa), thus exceeding the normal binders systems based on Portland cements.
2. Alkali activation is a possible by liquid activator ie. solution water glass with sodium silicate glass module adjusted by adding sodium hydroxide or solid sodium silicate supplemented with distilled water. The time course of hydration processes are different, but long-time compressive strength are similar.
3. The basic raw ingredients - GBFS and FA were combined with the intention of systematic variations of the chemical composition of the mixture. This will set the conditions for the development of different hydration products (C-S-H phase and C-S-A-H phase type of zeolitic-geopolymer) and their arrangement in different microstructures. Targeted influenced by these processes can modify the final functional properties of materials.
4. The grinding of FA leads to a reduction in particle size FA (declining modus and median) change the shape of grains, grain quality of the surface, increasing specific surface ground materials. Hydration processes and thus their effects were a wide range of conditional on mechanical activation (primarily FA).
5. The influence of these factors on the course of formation of solid alkali-activated binders and composites are expressive reflected on values of compressive strength. These can be regulated both the composition of a mixture and quality of all use raw ingredients.
6. The products of alkaline activation of latent hydraulic materials, among which an important place, GBFS and FA, are mainly amorphous, non-crystalline, and therefore their identification can not be fully utilized standard methods for classification binders. For example X-ray diffraction phase analysis, thermal analysis, electron microscopy etc.. Evaluation of binders prepared by these methods is limited in this context.
7. Ranking of influence mechanical activation FA were applied procedures to study thermal stability of the systems and their corrosion resistance. The results of tempering the samples clearly demonstrate about complicated mixture of hydrated GBFS and the FA. As well as differences related to the particular quality of the FA obtained by milling. Corrosion resistance is improved by the presence of FA in the hydrating system, probably in connection with the formation of aluminosilicate hydrates.
8. Finall results demonstrate the possibility of influencing the functional properties of alkali-activated (geopolymer) binders according to the requirements on parameters of final product.

LITERATURA

- [1] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL/Alfa, 1988, 515 s.
- [2] ŠAUMAN, Z. *Maltoviny I*. 1.vyd., VUT Brno PC-DIR: 1993, 194 s. ISBN 80-214-0509-0.
- [3] SVOBODA, L. a kol. *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga media, 2007, 400 s. ISBN 978-80-8076-057-1
- [4] JIRÁSEK, J., VAVRO, M. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3, <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/>
- [5] SCHULZE, W. *Necementové malty a betony*. Praha: SNTL, 1990, 271 s. ISBN 80-03-00188-9.
- [6] ŠKVÁRA, F. *Technologie anorganických pojiv I*. Část 1: Hydraulické maltoviny, cementy. Praha: skripta Ústavu skla a keramiky VŠCHT, 1994, s. 303.
- [7] BÁRTA, R. *Chemie a technologie cementu*. 1.vyd., Praha: SNTL 1961, s. 1107.
- [8] ŠKVÁRA, F. *Technologie anorganických pojiv I*. Část 2: Vzdušné maltoviny, ostatní anorganická pojiva, technologické výpočty. Praha: skripta VŠCHT Praha, 1995. 151 s.
- [9] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., CRIADO, M. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. *Rheologica Acta*, 2009, vol. 48, no. 4, pp. 345-351. ISSN 0035-4511.
- [10] BRANDŠTETR. J. a kol. Chemicky modifikující přísady do betonu. *Silika*, 2005, č. 1-2 /, s. 40-44. ISSN 1213-3930.
- [11] BRANDŠTETR, J., HAVLOVÁ, J. Druhotné suroviny v maltách a betonech pro 21. století. *Silika*, 2001, roč. 11, č. 7-8, s. 241-247. ISSN 1213-3930.
- [12] MATOUŠEK. M. *Lehké stavební hmoty díl III*. Praha: SNTL, 1967, 96 s.
- [13] BRANDŠTETR, J. Mezinárodní konference o popílcích, křemičitých úletech, struskách a přírodních pucolánech a betonech – 1. část. *Silika*, 1998, roč. 8, č. 5, s. 177-180. ISSN 1213-3930.
- [14] GREGEROVÁ, M. *Petrografie technických hmot*. Brno: skripta PřF Masarykovy univerzity v Brně, 1996, 139 s.
- [15] CHEN, W. H, BROUWES, J. The hydration of slag, part 1: Reaction models of alkali activated slag. *Journal of Material Science*, 2007, vol 42, pp. 428-443. ISSN 0022-2461.
- [16] MALQUO, G. Portland-pozzolan cement., *4th Internacional Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington, 1960, pp. 983-1000.
- [17] ODLER, I. *Special Inorganic Cements*. Routledgemont E F & N Spon, 2000, 420 pp. ISBN 419-22790-3.
- [18] SHI, C., KRIVENKO, P. V., ROY, D. *Alkali-Aktivated cements and concretes*. Abingdon: Taylor& Francis, 2006, 370 pp. ISBN 10:0-415-70004-3.
- [19] VLČEK, J. *Materiálové využití strusek z metalurgie železa a oceli metodou alkalické aktivace*: habilitační práce. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, FMMI, 2008. 97 s.

- [20] BRANDŠTETR, J., HAVLICA, J. Zeolity v maltách a betonech. *Materiály pro stavbu*, 2000, č. 6, s. 48-50. ISSN 1211-0787.
- [21] SONG, S., SOHN, D. Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Journal of Material Science*, 2000, vol 35, s. 249 – 257. ISSN 0022-2461.
- [22] BROŽ, L. Teoretické základy výroby železa. Praha: SNTL/ALFA, 1975, 404 s.
- [23] LACH, V. MELUZÍN, O. *Technologie pro 3. ročník SPŠ stavebních hmot, Výroba stavebních pojiv, plniv a betonu*. Praha: 1982, 276 s.
- [24] ŠATAVA, V a kol. *Fyzikální chemie silikátů I*. Praha: SNTL, 1986, 216 s.
- [25] KURDOWSKI, W. *Chemia cementu*. Warszawa: Wydawnictwo naukowe PWN, 1991, 478 s. ISBN 83-01-10384-1.
- [26] REKESH, K., SANJAY, K. Hydration of mechanically activated granulated blast furnace slag. *Metallurgical and materials transactions B*, 2005, vol. 36B, p. 873-883. ISSN 1073-5615.
- [27] FRÝBORTOVÁ, I. Effect of composition and dosage of potassium activators on the mechanical properties of alkali-activated slag. *10. Odborná konference doktorandského studia Fakulty stavební VUT v Brně: 23.1. 2008, Brno*. Brno: FS VUT Brno, 2008.
- [28] BRANDŠTETR, J. Využití ocelářenských strusek a vysokopecních strusek v silničním a dálničním stavitelství. *1. konference s mezinárodní účastí: 9-10. únor, 2005, Třinec*, s. 19-38.
- [29] ŠKVÁRA, F. Geopolymer materials based on fly ash. *Ceramic-Silikáty*, 2005, vol. 49, p. 195-204. ISSN 0862-5468.
- [30] KALOVÁ, V. Nová technologie výroby kameniva ze spékaných popílků. *X. konference Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky: 30.5 – 1.6. 2006, Telč*. s.75-79. ISBN 80-239-7146-8.
- [31] FEČKO, P, aj. *Popílký*. Ostrava: VŠB, 2003, 178 s. ISBN 80-248-0327-5.
- [32] DUXON, P., PROVIS L. J. Designing precursors for geopolymer cements. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, pp. 3864-3869. ISSN 0002-7820.
- [33] ROVNANÍKOVÁ, P., ROVNANÍK, P. *Stavební chemie*. 1.vyd. Brno: 2005, s. 48. ISBN 80-7204-409-5.
- [34] RŮŽIČKOVÁ, Z. aj.: Druhotné suroviny nové zdroje průmyslu. 1.vyd. Praha: SNTL, 1989, s. 196, ISBN 80-03-00020-3.
- [35] SEKULIC, Ž.,CÓJBAŠIČ, J. Influence of the fly ash chemical composition on the portland cement and fly ash mixture hydration mechanism. *Mechanical Engineering*, 2005, vol. 3, pp. 117-124. ISSN 83-913109-7-3.
- [36] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Alkaline activation of fly ashes. Manufacture of concretes not containing portland cement. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, pp. 452-460. ISSN 0002-7820.
- [37] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, pp. 1984-1992. ISSN 0008-885-46.

- [38] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Alkali activated fly ash binders. A imperative study between sodium and potassium activator. *Materiales de Construcción*, 2006, vol. 56, pp. 51-65. ISSN 0456-2746.
- [39] BRANDŠTETR, J., ODLER, I. aj. Anorganická a hybridní pojiva a kompozity netradičního složení (část II). *Silika*, 2004, č. 6, s. 148-151. ISSN 1213-3930.
- [40] GLUCHOVSKIJ, V. D. High Strength Slag Alkaline Cements. *Proc. of the 7th Int. Congres on the Chemistry of Cement, Paris*, 1980, vol. 3, pp. 164 -170.
- [41] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A., CRIADO M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete, Research*, 2005, vol. 34, pp. 1204-1212. ISSN 0008-885-46.
- [42] KRIVENKO, P. Fly ash based alkaline cements. *In International Conference Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization. 21-22.6.2007, Praha*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2007, 349-367 s. ISBN 978-80-86742-18-2.
- [43] PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Nature of alkali aluminosilicate polymers; $A^{29}Si$ MAS-NMR. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, no. 10, pp. 1625-1632. ISSN 0008-885-46.
- [44] <http://www.vscht.cz/>
- [45] DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 1991, vol. 37, pp. 1633-1656. ISSN1572-8943.
- [46] BRANDŠTETR, J., KOLOUŠEK, aj.: Geopolymer, geopolymerní cementy a betony. *Silika*, 2005, roč. 15, č. 7-8, str. 208-211. ISSN 1213-3930
- [47] DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Material Science*, 2007, vol. 42, pp. 2917-2933. ISSN 0022-2461.
- [48] ŠKVÁRA, F. Alkali activated material or geopolymers. *Ceramics-Silikáty*, 2007, vol. 51, pp. 173-177. ISSN 0862-5468.
- [49] Geopolymer institute, 1994, Technical paper, NASTS in J. Material Education, vol. 16, pp. 91-139.
- [50] Van DEVENTER, J. S. J., HUA, X. The geopolymerisation of natural aluminosilicates. *In: Proc. 2nd Internat. Conf. Geopolymere*, 1999, p. 43-63.
- [51] KALOUS, V. *Metody chemického výzkumu*. Praha: SNTL/Alfa, 1987, 430 s.
- [52] PACHECO-TORGAL F., JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*, 2008, vol. 22, pp. 1315-1322. ISSN 0950-0618.
- [53] ŠKVÁRA, F. Alkali activated material – geopolymer. *International Conference Alkali Activated Materials-Research, Production and Utilization. 21.-22.6. 2007, Praha*. Praha: Česká rozvojová agentura, 2007, s. 661- 676. ISBN 978-80-86742-18-2.
- [54] BRANDŠTETR, J., ODLER, I., SKALNÝ, J., KRÁTKÝ, J. Anorganická a hybridní pojiva a kompozity netradičního složení I. *Silika*, 2004, vol. 1-2, s. 97-100. ISSN 1213-3930.
- [55] DAVIDOVITS, J. *Geopolymer, Chemistry&Application*. France: Institut Géopolymère, 2008, 576 p. ISBN:2-9514820-1-9.

- [56] SANJAY, K. RAKESH, K. Innovative methodologies for the utilisation of waste from metallurgical and allied industries. *Resource, Conservation & Recycling*, 2006, vol. 48, pp. 301-314. ISSN 0921-3449.
- [57] BRANDŠTETR, J. Struskoalkalické betony. *Stavivo*, 1984, č. 3, s. 110-114.
- [58] ANTOŠ, P. Vlastnosti a použití roztoků alkalických křemičitanů. *Keramický zpravodaj*, 2007/23, č. 5, s. 48. ISSN 1210-2510.
- [59] <http://claypolymer.com>
- [60] DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. *1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes*. Kiev Ukraine, 1994, pp. 131-149.
- [61] BRANDŠTETR, J. Příprava a některé vlastnosti struskoalkalických betonů. *Stavivo*, 1986, č. 5, s. 182-188.
- [62] ELEKOVÁ, H. *Modifikování vlastností lehčených materiálů na bázi granulované vysokopecní strusky*: diplomová práce. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, FMFI, 2007, 66 s.
- [63] ROSENSTEINOVÁ, E. *Příprava kompozitů alkalickou aktivací sekundárních surovin*: diplomová práce. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, FMFI, 2009. 49 s.
- [64] MARTYNKOVÁ, R. *Vliv krystalické vysokopecní strusky na vlastnosti pojivových systémů z granulované vysokopecní strusky*: diplomová práce. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, FMFI, 2005, 67 s.
- [65] SANJAY, K., RAKESH, K. *Novel geopolymeric building materials through synergistic utilisation of industrial waste*. *Resources, Conservation and Recycling*, 2007, vol. 5, pp. 123-130. ISSN 0921-3449.
- [66] BRANDŠTETR, J., KRIVENKO, P. J. Alkalické cementy a betony. Maltoviny a lehké stavební hmoty 2000, *Silika*, 2000, roč. 10, s. 26- 28. ISSN 1213-3930.
- [67] TOMKOVÁ, V. Alkali Activation of Metallurgical Slag and Fly Ashes. *Proc. 1st Meeting on Chemistry and Life, Sept., 1999, Brno*. Brno: FCH VUT Brno, 1999, s. 72-77. ISBN 80-214-1371-9.
- [68] KUMAR, S., KUMAR, R. Influence of reactivity of fly ash on geopolymerisation. *Advances in Applied Ceramics*, 2007, vol. 106, no. 3, pp. 120-127. ISSN 1743-6753.
- [69] ČSN 65 3191. Vodní sklo sodné tekuté. 1987.
- [70] SLAMEČKA, T., ŠKVÁRA, F. The effect of ratio on microstructure and composition of the hydration products of Portland cement paste, *Ceramic-Silikáty*, 2002, vol. 46, str. 152-158. ISSN 0862-5468.
- [71] DUXSON, P., PROVIS, J. Designing precursors for geopolymer cements. *Journal American Ceramic Society*. 2008, vol. 91, pp. 3864-3869. ISSN 1551-2916.
- [72] LEBER, P., LEDEREROVÁ, J. CHROMKOVÁ, I., O možnostech využití fluidních a klasických poplků ve stavebnictví v ČR, *Možnosti zpracování odpadů po důlní a metalurgické činnosti*, Ostrava, 2005, ES VŠB-TU Ostrava, str. 257. ISBN 80-248-0949-4.
- [73] WANG, A., ZHANG, CH. Fly ash effect: I. The morphological effect of fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2003, vol. 33, pp. 2023-2029. ISSN 0008-885-46.

- [74] ROY D. M. Alkali-activated cements. Opportunities and challenges. Cement and Concrete Research, 1999, vol. 29, pp. 249-254. ISSN 0008-8846.]F12
- [75] PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALALI, S. Alkali activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. Construction and Building Materials, vol. 22, pp. 1305-1314. ISSN 0950-0618.
- [76] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A., CRIADO, M., Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. vol. 35, pp. 1204-1209. ISSN 0008-8846.
- [77] DUXSON, P., PROVIS J.L., LUKEY G.C. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition microstructure and mechanical properties, 2005, vol. 269, pp. 47-58. ISSN 0927-7757.
- [78] DE SILVA, P., SAGOE-CRENSHAW, K., SIRIVIVATNANON, V., Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . Cement and Concrete Research, 2007, vol. 37, pp. 512-518. ISSN 0008-8846.
- [79] ZHIHUA PAN, LI DONGXU, YU JIAN, YANG NANRU, Properties and microstructure of the hardened alkali activated red mud-slag cementitious materials, Cement and Concrete Research, 2003, vol 33, pp. 1437-1441. ISSN
- [80] KUMAR, R., KUMAR S., MEHROTRA, S.P., Towards sustainable solution for fly ash through mechanical activation, Resources, Conservation and Recycling, 2007, vol. 52, pp. 157-179. ISSN 0921-3449.
- [81] BLANCO, F., GARCIA, M. P., The effect of mechanical and chemical activated fly ashes on mortar properties. Department of Material Science, 2006, vol. 85, pp. 2018-2026. ISSN 00162316-031.
- [82] DEVENTER, J.S.J., PROVIS, J.L., DUXSON, P., LUKEY, G.C. Reaction mechanism in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. Journal of Hazardous Material, 2007, vol. A139, pp. 506-513. ISSN 0304-3894.
- [83] ELEKOVÁ, H. Příprava pojiv alkalickou aktivací alternativních surovin: teze disertační práce. Ostrava : VŠB-Technická univerzita Ostrava, FMMI, 2009. 57 s.
- [84] KUMAR, S., KUMAR, R. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement. Cement & Concrete Composite, 2008, vol. 30, pp. 679-685. ISSN 10-10160985.
- [85] BOLDYREV, V.V., PAVLOV, S.V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation. International Journal of Mineral Processing, 1996, vol. 44-45, pp. 181-185. ISSN 0301-751695-3
- [86] SEKULIC, Z., POPOV, S., MILOSEVIC, S. Comminution and mechanical activation of portland cement in different mill types. Ceramics-Silikáty, 1998, vol. 42 (1), pp. 25-28. ISSN 0862-5468.
- [87] KUMAR, S., BANDOPADHYAY, V. Improved processing of blended cement through mechanical activation. Journal of Material Science, 2004, vol. 39, pp. 3449-3452. ISSN 0022-2461.
- [88] SEKULIC, Z., PETROV, M. Mechanical activation of various cements. International Journal of Mineral Processing, 2004, vol. 74, pp. 355-363. ISSN 2000407-022.

- [89] PAYÁ, J., MONZÓ, J., Mechanical treatment of fly ashes: Part I: Physico-chemical chracterization of ground fly ashes. Cement and Concrete Research, 1995, vol. 25, pp. 1469-1479. ISSN 088846-141
- [90] MILOSEVIĆ, S., RISTIC, M.M., Thermodynamics and Kinetics of the Mechanical Activation of Materials. Science of Sintering, 1998, vol. 30, pp. 29-38. ISSN 621927-61501
- [91] BOLDYREV, V.V., Mechanochemistry and mechnaical activation of solid. Russian Chemical Reviews. 2006, vol. 75, pp. 177-189. ISSN 300967-654
- [92] BOUZOUBAA, N, ZHANG, M. H., BILODEAU, A., MALHOTRA, V. M., The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a portland cement clinker. Cement and Concrete Research. 1997, vol. 27 pp. 1861-1874. ISSN 0088846-97.
- [93] ALLAHVERDI A., ŠKVÁRA, F. Acid corrosion of hydrated cement based materials. Part 1. – Mechanism of the phenomenon, 2000, Ceramics-Silikáty, vol. 77, pp. 114-120. ISSN 0862-5468.
- [94] BEJIN, J. Benefits of slag and fly ash. Construction and Building Materials, 1996, vol. 10, pp. 309-314. ISSN 0950618-963
- [95] ALLAHVERDI, A., ŠKVÁRA, F. Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements. Part 1. Corrosion mechanism at mild and relatively low concentrations, 2005, vol. 50, Ceramics-Silikáty, pp. 1-4. ISSN 0862-5468.
- [96] TEMMUJIN, J., WILLIAMS, R.P. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature, Journal of Materials Processing and Technology, 2009, vol. 209, pp. 5276-5280, ISSN 0924-0136.
- [97] Škvara, F., Kopecký, L a kol. Microstucture of geopolymer materials based on fly ash. Ceramic-Silikáty, 2006, vol. 50, pp. 208-215. ISSN
- [98] KALOUS, V. Metody chemického výzkumu. Praha: SNTL/ALFA, 1987, 430 s
- [99] FEI ELECTRON OPTICS, Vše co chcete vědět o elektronové mikroskopii, Brno, 2002, str. 23. ISBN 90-9007755-3.

Publikační činnost v roce 2008/2009

- [100] Eleková, H., *Properties and utilization of granular blast furnace slag for prepared in the preparation of lightweight building materials*. Den doktorandů 2007, FMMI, 11.12 2009, str. 11-12. VŠB-TU Ostrava. ISBN 978-80-248-1675-3.
- [101] Eleková, H, Vlček, J: *Utilization of puzzolan from iron making and power engineering industry for preparing light-weight materials*. Procceding of the Faculty of Fuels and Energy, AGH University of Science and Technology in Krakow and Department of Chemistry and Technology of Fuels, VŠB - Technical University of Ostrava 2008, vol.1, pp. 129-135, ISBN 978-80-248-1939-6.
- [102] Eleková, H. Vlček, J., *Materiálové využití vysokopecní strusky pro přípravu lehčených materiálů*. Odpadové fórum 2008, Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, 16. – 18. duben 2008, I. díl, str. 3472-2476. ISBN 978-80-02-02012-7.
- [103] Eleková, H., *Preparation and modifications lightweight materials based on granulated blast furnace slag and fly ash*. 16th International Student's Day of Metallurgy, 2009, VŠB-TU Ostrava, 23.-25. duben, pp. 15-19. ISBN 978-80-248-2006-4.

Publikační činnost v roce 2009/2010

- [104] Eleková, H. *Alkali activated granulated blast furnace slag with mechanical activated fly ash*. Den doktorandů 2009, FMMI, 8.11 2009, VŠB-TU Ostrava, str. 51-53. ISBN 978-80-248-2129-0.
- [105] Vlček, J., Tomková, V., Eleková, H., *Lehčené materiály na bázi vysokopecní strusky a elektrárenského popílku*. Keramický zpravodaj, roč. 25, č.2/2009, str. 5-15. ISSN 1210-2520.
- [106] Vlček, J. Eleková, H. Bábková, P., Tomková V., *Properties of lightweight materials on the base of blast furnace slag evaluation*. Czasopismo Techniczne, 2009, no. 5. vol. 2, pp. 157-163, Wydawnictwo PK, ISSN 0011-4561.
- [107] Eleková, H., Vlček, J. a kol., *Mechanická aktivace latentně hydraulických látek*. VIII. Odborná konference o vědě, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin, Brno 10.12.2009, str. 33-38. ISBN 978-80-214-3995-5.
- [108] Eleková, H., Ovčáčík, F: *Možnosti využití druhotných surovin z hutnictví a energetiky*. Odpadové fórum 2010, Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, 2010 Kouty nad Desnou, 21.- 23. dubna 2010, str. 123-127. ISBN 945-50-54872-18-3.
- [109] Vlček, J, Eleková H., Tomková, V. *Lightweight materials based on slags from production of iron and steel*. 19th International Conference on Metallurgy and Materials Metal 2010, 18.-20.5 2010, Rožnov pod Radhoštěm, pp. 144-150. ISBN 978-80-87294-17-8.
- [110] Eleková, H., Tomková, V.: *Using secondary raw materials from metallurgy and power industry*. International Student's Day of Metallurgy 2010, RWT Aachen University, September 16-18, 2010, pp. 70-76.
- [111] Tomková, V., Vlček, J. Eleková, H., Ovčáčík, F. a jiní: *The use of slags from iron and steel metallurgy for the preparation of alkali-activated binders*. Acta Metallurgica Slovaca (Conference), vol. 1, 2010, no.4, pp. 182-185

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Chemické složení hlavních typů anorganických pojiv v soustavě $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3$
- Obr. 2 Vznik základních slínkových minerálů v závislosti na době a teplotě výpalu
- Obr. 3,4,5 Pevnosti v tlaku cementů po 1 dni hydratace, různé poměry w/c.; foto (A) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ částice rozptýlené v CSH fázi při poměru w/c = 0.25; foto (B) při poměru w/c 0.40
- Obr. 6 Schéma rozdělení pucolánů
- Obr. 7 Schematická mapa využívání různých typů odpadních produktů z průmyslu
- Obr. 8 Diagram soustavy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
- Obr. 9 Přehled metod využití elektrárenských popílků ve stavebnictví
- Obr. 10 Popílek typu C a F
- Obr. 11 Fyzikální model hydratačního procesu směsi PC+FAL
- Obr. 12 Fyzikální model hydratačního procesu směsi PC+FAL
- Obr. 13 SEM-alkalická aktivace popílkové malty
- Obr. 14 Mikrostruktura alkalicky aktivovaného popílku: (A) původní částice EP; (B) rozbité částice po alkalické aktivaci NaOH; (C) alkalická aktivace křemičitanem sodným
- Obr. 15 Názorný model alkalické aktivace popílku
- Obr. 16 Hlavní hydratační produkty
- Obr. 17 Schéma neuspořádané struktury geopolymerního materiálu
- Obr. 18 Zjednodušený model geopolymerizace
- Obr. 19 Uspořádání křemíkových a hliníkových tetraedrů v geopolymerech
- Obr. 20 Geopolymerní vazby
- Obr. 21 Hydrotermální polykondenzace Na-poly(sialátu)
- Obr. 22 Suroviny vhodné pro přípravu geopolymérů
- Obr. 23 Schéma přípravy křemičitanu sodného
- Obr. 24 Složení geopolymerního cementu, tvárnice a dlažební prvky
- Obr. 25 SEM analýza: (A) EP a (B) metakaolinit aktivovaný vodním sklem $M_s=2$; (C) EP a (D) metakaolinit aktivovaný NaOH
- Obr. 26 XRD vzorků nemleté GVS a přemílané GVS po 28 denní hydrataci
- Obr. 27 Závislost pevnosti v tlaku na době hydratace vzorků PC + mechanicky aktivované strusky po 1,3,7 a 28 denní hydrataci
- Obr. 28 Mechanická aktivace pevných látek, na levé polovině mlecí procesy, na pravé polovině klasifikování mechanické aktivace
- Obr. 29 Distribuce velikostí částic původního a mletého EP
- Obr. 30 Mikrostruktura geopolymerních vzorků: (A) RFA; (B) RFA-10; (C) MFA
- Obr. 31 Morfologie EP: (A) původní, (B) tříděný, (C) vibračně mletý, (D) atričně mletý
- Obr. 32 Morfologie aktivovaných EP: (A) původní; (B) klasifikovaný; (C) vibrační; (D) atriční
- Obr. 33 Pevnosti v tlaku vzorků s různým stupněm mechanické aktivace popílku
- Obr. 34 Vliv mechanické aktivace na morfologii pucolánových reakčních produktů po 180 dnech (A) nemletý EP; (B) EP mletých v třecím mlýnu; (C) EP aktivovaný ve vibračním mlýnu
- Obr. 35 Reaktivita mechanicky aktivovaných vzorků
- Obr. 36-37 Distribuce velikosti částic slínku při různých časech mletí; Závislost měrného povrchu na době mletí s různými náplněmi mlýna
- Obr. 38 Proces využití surového, klasifikovaného a mechanicky aktivovaného popílku
- Obr. 39 Souhrn experimentů 1,2,3 a 4

Obr. 40	RTG analýza granulované vysokopecní strusky
Obr. 41	RTG analýza elektrárenského popílku
Obr. 42	Laboratorní lis pro měření pevnosti v tlaku
Obr. 43	Schéma přípravy vzorků: míchání, vibrování, hydratace, vzorky
Obr. 44	SEM Změny popílku po mechanické aktivaci
Obr. 45	Laboratorní vibrační mlýn
Obr. 46	Mlecí křivka EP z laboratorního vibračního mlýnu
Obr. 47	Laboratorní bubnový mlýn
Obr. 48	Mlecí křivka EP z laboratorního bubnového mlýnu
Obr. 49	Poloprovozní bubnový mlýn
Obr. 50	Mlecí křivka GVS z laboratorního vibračního mlýnu
Obr. 51	Graf podílů částic jednotlivých velikostí mletého EP v PBM a LVM
Obr. 52	Mlecí křivka EP z poloprovozního bubnového mlýnu
Obr. 53-54	EP nemletý
Obr. 55	Detail EP mletého 2.5 minuty v laboratorním vibračním mlýnu
Obr. 56-57	EP mletý 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu
Obr. 58	Detail EP mletého 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu
Obr. 59	Detail EP mletého 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu
Obr. 60	EP mletý 10 minut v laboratorním bubnovém mlýnu
Obr. 61	Detail EP mletého 10 minut v laboratorním bubnovém mlýnu
Obr. 62	Detail EP mletého 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu
Obr. 63	Detail EP mletého 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu
Obr. 64	Graf podílů částic jednotlivých velikostí EP mletého v LVM
Obr. 65	Graf podílů částic jednotlivých velikostí EP mletého v LBM
Obr. 66	Graf podílů částic jednotlivých velikostí EP mletého v PBM
Obr. 67	Nemletý EP (foto A, B, C - detail zrna)
Obr. 68	Detail EP mletého 2.5 minuty v laboratorním vibračním mlýnu
Obr. 69	Detail EP mletého 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu
Obr. 70	Detail EP mletého 7.5 minuty v laboratorním vibračním mlýnu
Obr. 71	EP mletý 10 minut v laboratorním vibračním mlýnu
Obr. 72	Detail EP mletého 30 minut v laboratorním bubnovém mlýnu
Obr. 73	3D zobrazení vzorku EP mletého 30 minut v laboratorním bubnovém mlýnu
Obr. 74	GVS mletá 70 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu, vzorek 1 PBM
Obr. 75	GVS mletá 70 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu, vzorek 4 PBM
Obr. 76	GVS mletá 2 minuty v laboratorním vibračním mlýnu, vzorek 1 LVM
Obr. 77	GVS mletá ve firmě Kotouč Štramberk
Obr. 78	EP mletý 10 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu
Obr. 79	3D zobrazení vzorku EP mletého 10 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu
Obr. 80	Detail EP mletého 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu
Obr. 81	OH vzorků typu A po 28 dnech hydratace v závislosti na době mletí EP v LVM
Obr. 82	OH vzorků typu B po 28 dnech hydratace v závislosti na době mletí EP v LVM
Obr. 83	OH vzorků typu G a S po 28 dnech hydratace v závislosti na době mletí, GVS mletá v PBM, LVM a Kotouč Štramberk
Obr. 84	OH vzorků typu X po 28 dnech hydratace v závislosti na době mletí EP v PBM
Obr. 85	PTL vzorků typu A s kapalným aktivátorem, mletí EP v LVM
Obr. 86	PTL vzorků typu B s kapalným aktivátorem, mletí EP v LVM
Obr. 87	PTL vzorků typu A s pevným aktivátorem po 2,7, a 28 dnech hydratace, EP mletý v LVM

- Obr. 88 PTL vzorků typu B s pevným aktivátorem po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP mletý v LVM
- Obr. 89 PTL vzorků typu S s kapalným a pevným alkalickým aktivátorem
- Obr. 90 PTL vzorků typu N po 2,7 a 28 dnech hydratace s nemletým EP
- Obr. 91 PTL vzorků typu K po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP mletý 10 minut v LBM
- Obr. 92 PTL vzorků typu L po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP mletý 30 minut v LBM
- Obr. 93 -95 Porovnání PTL vzorků typu N, K, L po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP nemletý, 10 a 30 minut v LBM
- Obr. 96 PTL vzorků typu G po 2,7 a 28 dnech hydratace, GVS mletá v PBM a LVM
- Obr. 97 PTL vzorků typu X po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý 10 a 30 minut v PBM
- Obr. 98 RTG difrakční fázová analýza GVS, EP a vybraných aktivovaných směsí
- Obr. 99 Úbytky hmotností temperováním vzorků typu N, EP nemletý
- Obr. 100 Úbytky hmotností temperováním vzorků typu K, EP mletý 10 minut v LBM
- Obr. 101 Úbytky hmotností temperováním vzorků typu L, EP mletý 30 minut v LBM
- Obr. 102 Záznam DTA+TG analýzy vzorku X/10
- Obr. 103 DTA+TG analýza vzorku 1PBM, série G
- Obr. 104 DTA+TG analýza vzorku 1LVM, série G
- Obr. 105 DTA + TG analýza vzorku GVS Štramberk, (série G)
- Obr. 106 PTL série typu K-I směsi A před a po korozních zkouškách: destilovaná voda, 0.5%-ní HCl a 3%-ní Na₂SO₄ (A1-kapalný aktivátor, A2-pevný aktivátor), doba mletí EP: 0, 2.5, 5 a 7.5
- Obr. 107 PTL série typu K-I, směs B před a po korozních zkouškách: destilovaná voda, 0.5%-ní HCl a 3%-ní Na₂SO₄
- Obr. 108 PTL série typu K-I, směs S před a po korozních zkouškách: destilovaná voda, 0.5%-ní HCl a 3%-ní Na₂SO₄
- Obr. 109 Vzhled vzorků před a po korozi vzorků B2/5 a S1
- Obr. 110 Hmotnostní úbytky vzorků A1/2.5, B2/5 a S1 v 0.5%-ní HCl
- Obr. 111 PTL vzorků série K-II před a po korozní zkoušce
- Obr. 112 Hmotnostní nárůst vzorků série K-II/A/C/D v 10% KOH

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1	Základní druhy cementů
Tabulka 2	Přehled hlavních fází v cementářském slínku
Tabulka 3	Průměrné chemické složení popílku z klasického a fluidního spalování
Tabulka 4	Maxima Q ⁴
Tabulka 5	Výsledné PTL vzorků po mechanické aktivaci EP
Tabulka 6	Chemické složení použité granulované vysokopeční strusky
Tabulka 7	Chemické složení elektrářenského popílku
Tabulka 8	Přehled připravených vzorků pro sérii experimentů 1,2,3 a 4
Tabulka 9	Chemické složení složek směsí
Tabulka 10	Zastoupení a poměry oxidů v základních směsích
Tabulka 11	Typ A
Tabulka 12	Typ B
Tabulka 13	Typ S
Tabulka 14	Typ N
Tabulka 15	Typ K
Tabulka 16	Typ L
Tabulka 17	Typ G
Tabulka 18	Typ X
Tabulka 19	Podmínky a výsledek mletí EP v laboratorním vibračním mlýnu
Tabulka 20	Charakteristika mlecích těles v laboratorním bubnovém mlýnu
Tabulka 21	Podmínky a výsledek mletí EP v laboratorním bubnovém mlýnu
Tabulka 22	Podmínky a výsledek mletí GVS v laboratorním vibračním mlýnu
Tabulka 23	Podmínky a výsledek mletí kusové GVS v poloprovozním bubnovém mlýnu
Tabulka 24	Granulometrie GVS v PBM a LVM
Tabulka 25	Podmínky mletí EP v poloprovozním bubnovém mlýnu
Tabulka 26	Charakteristika mlecích těles v laboratorním bubnovém mlýnu
Tabulka 27	Granulometrické složení EP mletého v LVM
Tabulka 28	Granulometrické složení EP mletého v LBM
Tabulka 29	Granulometrické složení EP mletého v PBM
Tabulka.30	Rozměry částic EP nemletého, měřených pomocí LSK mikroskopu
Tabulka 31	Rozměry částic EP mletého 2.5 minuty, v LVM, měřených pomocí LSK mikroskopu
Tabulka 32	Rozměry částic EP mletého 5 minut v LVM, měřených pomocí LSK mikroskopu
Tabulka 33	Rozměry částic EP mletého 7.5 minut v LVM, měřených pomocí LSK mikroskopu
Tabulka.34	Rozměry částic EP mletého 10 minut v LBM, měřených pomocí LSK mikroskopu
Tabulka 35	Rozměry částic EP mletého 30 minut v LBM, měřených pomocí LSK mikroskopu
Tabulka 36	Rozměry částic mleté GVS, měřených pomocí LSK mikroskopu
Tabulka 37	Rozměry částic EP mletého 10 minut v PBM, měřených pomocí LSK mikroskopu
Tabulka 38	Rozměry částic EP mletého 30 minut v PBM, měřených pomocí LSK mikroskopu
Tabulka 39	OH vzorků typu A po 2, 7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý v LVB
Tabulka 40	OH vzorků typu B po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý v LVM

Tabulka 41	OH vzorků typu N, K, L po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý v LBM
Tabulka.42	OH vzorků typu G a S po 2,7 a 28 dnech hydratace, GVS mletá v PBM, LVM a Kotouč Štramberk
Tabulka 43	OH vzorků typu X po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP původní a mletý v PBM
Tabulka 44	PTL vzorků typu A a B s kapalným aktivátorem po 2, 7, 28, 90 a 180 dnech hydratace, EP mletý v LVM
Tabulka 45	PTL vzorků typu A a B po 2, 7, 28, 90 a 180 dnech hydratace s pevným aktivátorem, EP mletý v LVM
Tabulka 46	PTL vzorků typu S po 2,7 a 28 dnech hydratace
Tabulka 47	PTL vzorků typu N, K a L po 2,7, 28 a 250 dnech hydratace, EP mletý v LBM
Tabulka.48	PTL vzorků typu G po 2, 7 a 28 dnech hydratace, GVS mletá v PBM a LVM
Tabulka 49	PTL vzorků typu X po 2,7 a 28 dnech hydratace, EP mletý v PBM
Tabulka 50	Úbytky hmotností žíháním směsí typu N, K, L
Tabulka 51	Srovnání OH vzorků typu N, K a L a (PV) po 28 dnech hydratace při sušení a žíhání
Tabulka 52	Výsledky DTA analýz série 4
Tabulka 53	Výsledky TG analýzy série 4
Tabulka 54	Výsledky DTA analýzy série G
Tabulka 55	Výsledky TG analýzy série G
Tabulka 56	Přehled vzorků vystavených korozi (série KI-II)
Tabulka 57	Složení směsí K-II
Tabulka 58	PTL série vzorků K-II před a po korozi

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1	Granulometrie nemletého EP
Příloha 2	Granulometrie EP mletý 2.5 minuty v laboratorním vibračním mlýnu
Příloha 3	Granulometrie EP mletý 5 minut v laboratorním vibračním mlýnu
Příloha 4	Granulometrie EP mletý 7.5 minut v laboratorním vibračním mlýnu
Příloha 5	Distribuce částic EP mletého v laboratorním vibračním mlýnu
Příloha 6	Granulometrie EP mletý 10 minut v laboratorním bubnovém mlýnu
Příloha 7	Granulometrie EP mletý 30 minut v laboratorním bubnovém mlýnu
Příloha 8	Granulometrie EP mletý 10 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu
Příloha 9	Granulometrie EP mletý 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu
Příloha 10	Distribuce velikosti částic EP mletého v poloprovozním bubnovém mlýnu
Příloha 11	Granulometrický rozbor GVS – 1PBM – poloprovozní bubnový mlýn
Příloha 12	Granulometrický rozbor GVS – 2PBM – poloprovozní bubnový mlýn
Příloha 13	Granulometrický rozbor GVS – 3PBM – poloprovozní bubnový mlýn
Příloha 14	Granulometrický rozbor GVS – 4PBM – poloprovozní bubnový mlýn
Příloha 15	Granulometrický rozbor GVS – Štramberk
Příloha 16	Záznam z měření hustoty původního EP
Příloha 17	DTA + TG analýza vzorku 2PBM
Příloha 18	DTA + TG analýza vzorku 3PBM
Příloha 19	DTA + TG analýza vzorku 1LVM
Příloha 20	DTA + TG analýza vzorku 4PBM
Příloha 21	DTA + TG analýza vzorku Štramberk
Příloha 22	DTA + TG analýza vzorku 1PBM
Příloha 23	DTA + TG analýza vzorku EP mletého 10 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu
Příloha 24	DTA + TG analýza vzorku EP mletého 30 minut v poloprovozním bubnovém mlýnu

PŘÍLOHY

